

# Die Hydrolysegeschwindigkeiten und die Extinktionskoeffizienten von Halogen-Fettsäuren im Quarzglasultraviolett

Von

A. KAILAN und F. KUNZE

Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der Universität Wien

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 1. 1938)

Den Anlaß zu vorliegender Arbeit<sup>1</sup> gab eine Veröffentlichung von A. K. BATTACHARYA und N. R. DHAR<sup>2</sup>, in der über Lichtzersetzung von Trichloressigsäure in wässriger Lösung berichtet wird.

Es sollten nun in ähnlicher Weise bei dieser und bei anderen Halogenfettsäuren die Zerfallsgeschwindigkeiten und die Quantenausbeuten bestimmt werden.

Dabei wurde als Lichtquelle eine Quarzquecksilberlampe der Firma Dr. J. POLE in Wien für 220 Volt Gleichstrom und 3·5 Ampère verwendet. Beim Zünden betrug die Elektrodenspannung unter Vorschaltung von etwa 36 Ohm Widerstand ungefähr 40 Volt, die Stromstärke etwa 7 Ampère. Im Verlauf der folgenden zehn Minuten wurden die dann konstant bleibenden Werte von 120 Volt für die Spannung und etwa 3·5 Ampère für die Stromstärke erreicht. Vor Beginn der Versuche mit der Küvette mußte der Brenner ausgetauscht werden, da das Quarzrohr gesprungen war. Diese neue Lichtquelle war etwas schwächer als die bei den Versuchen im Quarzkolben benützte.

Von den untersuchten Säuren waren die Mono-, Di- und Trichloressigsäure von MERCK, die Monobromessigsäure von KAHLBAUM, die Tribromessigsäure,  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Brompropionsäure von FRAENKEL & LANDAU, die  $\beta$ -Chlorpropionsäure,  $\alpha$ -,  $\beta$ -Dibrom- und  $\beta$ -Jodpropionsäure von SCHUCHARDT bezogen, die restlichen Säuren im hiesigen Laboratorium hergestellt worden. Alle Substanzen wurden durch öfteres Umkristallisieren bzw. Destillieren sorgfältigst gereinigt bis eine weitere Reinigung keine Änderung des Schmelzpunktes bzw. Siedepunktes, besonders aber keine

<sup>1</sup> Der experimentelle Teil wurde von Herrn KUNZE ausgeführt.

<sup>2</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932) 123.

Änderung des Absorptionsspektrums ergab. Zur Bereitung der Lösungen wurde das destillierte Wasser des Laboratoriums nach zwei weiteren Destillationen — einmal mit Kalilauge und Kaliumpermanganat, sodann mit Kaliumhydrosulfat — aus Jenaer Glaskolben unter Benützung von Quarzkühlern verwendet.

### A. Versuche im Quarzkolben.

Die zu untersuchende Lösung befand sich in einem etwa  $100\text{ cm}^3$  fassenden Quarzkolben, der in einem Abstand von  $93\text{ mm}$  von der Quarzlampe befestigt war. In den Kolbenhals reichte ein Thermometer.

Es wurde bei allen Versuchen sowohl der acidimetrische<sup>3</sup>, als auch der argentometrische Titer bestimmt. Die dabei verwendete Barytlauge war 0'08846, die Silbernitratlösung 0'01431, und die Rhodanammonlösung 0'02076 normal. Doch ist bei den nachstehenden Angaben der Verbrauch umgerechnet auf eine 0'1 normale Barytlauge bzw. 0'02 normale Silbernitratlösung. Bei den späteren Versuchen wurden immer  $100\text{ cm}^3$ , also praktisch die gesamte bestrahlte Menge titriert, bei Versuch 1 dagegen wurden alle 15 Minuten je  $10\text{ cm}^3$  herauspipettiert.

#### I. Vorversuch mit Tribromessigsäure.

Um ein etwaiges Verdunsten der Lösung während der Bestrahlung feststellen zu können, wurde der Kolben samt Lösung vor und nach jeder dieser je 15 Minuten dauernden Bestrahlungen gewogen. Die Gewichtsabnahmen betragen 0'01 bis 0'09 *g* von 160 bis 100 *g*, waren also zu vernachlässigen.

Ein Versuch mit einer ursprünglich 0'0170 normalen Tribromessigsäurelösung ist in folgender Tabelle wiedergegeben, in der *T* die Temperatur in Celsiusgraden, *t* die gesamte Bestrahlungsdauer in Minuten, *a* und *b* die  $\text{cm}^3$  0'1 *n* Barytlauge bzw. 0'02 *n* Silbernitratlösung, die für  $10\text{ cm}^3$  Versuchslösung verbraucht wurden, bedeuten. Die Lösung wurde jedesmal nach der Probeentnahme auf die Anfangstemperatur abgekühlt (s. nachstehende Tabelle).

Bei der letzten Messung war die Lösung durch Bromabscheidung gefärbt. Nach Zusatz von KJ verbrauchten  $10\text{ cm}^3$  Lösung  $4'20\text{ cm}^3$  einer 0'01794 normalen Thiosulfatlösung. Da dieses Brom auf die Oxydation zunächst entstandener Bromionen zurückzuführen ist, müssen während der  $2\frac{1}{4}$ stündigen Bestrahlung

<sup>3</sup> Mit Phenolphthalein als Indicator.

T	t	a	b	Konzentrationszunahme in 10 <sup>-4</sup> Grammäquiv. je Liter			
				der Säure		der Br-Ionen	
				insgesamt	je Minute Bestr. Zeit	insgesamt	je Minute Bestr. Zeit
26·5	0	1·70	0	—	—	—	—
34	15	2·00	2·27	30·0	2·0	45·5	3·0
37	30	2·39	4·21	69·0	2·3	84·2	2·8
39·4	45	2·69	5·85	99·0	2·2	117·0	2·6
40	60	3·00	7·99	130·0	2·2	159·7	2·7
39·7	75	3·28	9·47	158·0	2·1	189·4	2·5
45	90	3·55	10·47	185·0	2·1	209·4	2·3
71	135	4·30	17·65	260·0	1·9	353·0	2·6

(353·0 + 75·3) · 10<sup>-4</sup> = 428·3 10<sup>-4</sup> Grammäquivalente Bromionen je Liter entstanden sein, entsprechend 3·2 · 10<sup>-4</sup> je Minute. Hätte ferner keine Oxydation von Bromionen zu Brom stattgefunden, so hätte die Zunahme des Säuretitors (260·0 + 75·3) · 10<sup>-4</sup> = 335·3 · 10<sup>-4</sup> Grammäquivalente nach 135 Minuten oder 2·5 · 10<sup>-4</sup> je Minute betragen.

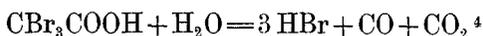
Man sieht aus diesem Vorversuche, daß der Umsatz bei den ersten 6 Werten ungefähr der Zeit proportional ist. Daß die Werte etwas streuen, erklärt sich teilweise dadurch, daß sich die Lösung in einem runden Kolben befand und ihr Abstand von der Quarzlampe nicht an allen Punkten gleich war und so entstehende Konzentrationsunterschiede sich erst allmählich durch Diffusion ausgleichen mußten.

Je Minute bleibt die Zunahme des acidimetrischen Titors bis  $t=90$  praktisch konstant, in den folgenden 45 Minuten, während denen sich die Lösung auf 71°, also viel höher als bei den vorangegangenen Bestrahlungen von je 15 Minuten erwärmt hatte, nimmt sie nur sehr wenig ab, die des argentometrischen dagegen fast durchwegs sehr stark, so daß der Unterschied der Zunahmegeschwindigkeiten immer kleiner wird. Die Abnahme der letzteren rührt davon her, daß, wie schon erwähnt, ein Teil der Bromionen zu Bromatomen oxydiert wird. Berücksichtigt man dies, so erhält man als Gesamtdurchschnittsgeschwindigkeit der Zunahme des Br' + Br-Titors nach 135 Minuten je Minute, wie oben angeführt, 3·2 · 10<sup>-4</sup> Grammäquivalente also ungefähr den gleichen Wert wie nach 15 Minuten je Minute (ohne Korrektur 3·0 · 10<sup>-4</sup>).

Natürlich muß diese Reaktion auch die gleiche absolute Abnahme der Zunahmegeschwindigkeit des Säuretitors hervorrufen. Wenn nun diese trotzdem, wie erwähnt, kleiner ist als die Ab-

nahme der Zunahmegeschwindigkeit des argentometrischen Titors, so ist dies wie folgt zu erklären.

Die Bruttoreaktion



hätte zur Folge, daß die Zunahme des argentometrischen Titors um die Hälfte größer sein müßte als die des acidimetrischen. Dieses Verhältnis wird auch tatsächlich nach 15 Minuten gefunden, wo die erstere Zunahme 4'55, die letztere aber 3'00 Milligramm-äquivalente beträgt.

Während der 6. Bestrahlungsperiode von 15 Minuten ist aber die erstere Zunahme mit 2'00 Milligramm-äquivalenten sogar kleiner geworden als die letztere mit 2'70. Erst während der letzten, 45 Minuten währenden Bestrahlung beträgt die erstere Zunahme 14'36, die letztere 7'50, so daß für die Gesamtzunahmen während der ganzen Bestrahlungszeit von 135 Minuten das Verhältnis 1:1'36 gefunden wird. Berücksichtigt man aber die — zweifellos unter dem Einfluß des gelösten Luftsauerstoffs eingetretene — Oxydation von Bromionen zu Brom, so hätte ohne diese das Verhältnis der beiden Titerzunahmen nur 33'53:42'83, also 1:1'28 betragen und für die ersten 90 Minuten selbst ohne obige Korrektur sogar nur 1:1'13. Es weicht also jedenfalls sehr stark von 1:1'5 ab. Wenn sich dies teilweise auch durch den Laugenverbrauch für die entstandene Kohlensäure erklärt, so muß doch die Zersetzung der Tribromessigsäure wenigstens als Nebenreaktion auch über eine Carboxylsäure — vielleicht Monobromglykolsäure — führen, die verhältnismäßig langsam zerfällt, und zwar so lange die Temperatur nicht über 45° steigt, anscheinend desto langsamer, je mehr von ihr schon vorhanden ist oder je größer die Wasserstoffionenkonzentration ist, wodurch sich das oben erwähnte Fehlen einer Abnahme bzw. die geringere Abnahme der Zunahmegeschwindigkeit des acidimetrischen Titors erklärt.

Steigt die Temperatur zu hoch, so wird der thermische Zerfall, der bei den meisten Substanzen bei Zimmertemperatur unmeßbar langsam vor sich geht, neben dem photochemischen schon sehr merklich.

So wurde z. B. Monobromessigsäure im Quarzkolben 4 Stunden lang bestrahlt. Die ungefähr 1/10 normale Lösung erwärmte sich dabei auf 78° C. Gleichzeitig wurde ein anderer Teil der Lösung

<sup>4</sup> Die Abspaltung von CO<sub>2</sub> hat bereits F. M. JAEGER (J. chem. Soc. London 119 (1921) 2070—2076) beobachtet.

im Wasserbade 4 Stunden auf 70—75° erwärmt. Es bildeten sich in der bestrahlten Lösung in 100 cm<sup>3</sup> 27·10<sup>-3</sup> Mole Bromwasserstoff in der nur erwärmten 21·10<sup>-3</sup> Mole. Die Geschwindigkeit der thermischen Hydrolyse ist also bei dieser Temperatur zirka drei Viertel der des Gesamtumsatzes.

Um nur die photochemische Hydrolyse messen zu können, mußte daher gekühlt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Quarzkolben in ein Quarz-Becherglas gestellt, und dieses wiederum über einer großen Nutsche angebracht. In das Becherglas mündete ein zweimal rechtwinkelig abgebogenes Glasrohr, das durch einen Schlauch mit der Wasserleitung verbunden war. Dadurch gelang es, während der ganzen Dauer der folgenden Versuche die Temperatur konstant auf ca. 10° C ± 1° C zu erhalten.

## II. Versuche bei 10° C.

Es bedeuten *A* bzw. *B* die 10<sup>-4</sup> Grammäquivalente Carbonsäure bzw. Halogenionen je Liter, *a* bzw. *b* die für 100 cm<sup>3</sup> Lösung verbrauchten cm<sup>3</sup> 0·1 normaler Barytlauge, bzw. cm<sup>3</sup> 0·02 normaler Silbernitratlösung und *t* die Zeit in *Stunden*.

### a) Halogenessigsäuren und Bromwasserstoff.

#### 1. Monochloressigsäure<sup>5</sup>.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	994	99·4	0	0	0
	1	992	100·4	6·0	12	12
Nr. 2	0	208·8	20·88	0	0	0
	3	208·8	23·84	14·80	29·6	9·9
	5	211·1	25·72	23·05	46·1	9·2
Nr. 3	0	183	18·30	0	0	0
	1	183	19·46	5·78	11·6	11·6
Nr. 4	0	99·2	9·92	0	0	0
	½	99·6	10·70	3·70	7·5	15·0
Nr. 5	0	56·0	5·60	0	0	0
	1	53·5	6·54	6·08	12·2	12·2
Nr. 6	0	23·1	2·31	0	0	0
	1	22·3	2·58	1·64	3·3	3·3

<sup>5</sup> H. EULER und H. CASSEL (Z. physik. Chem. 84 (1913) 371) haben zuerst die Beschleunigung der Photolyse von wässrigen Lösungen der Monochlor- und der Monobrom-Essigsäure im Quarzglasultraviolett beobachtet und Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeiten solcher Lösungen von verschiedenen Konzentrationen in diesem Lichte angestellt. Darauf wird bei der Besprechung der eigenen diesbezüglich in einer Küvette ausgeführten Versuche eingegangen werden.

Die Reaktion  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$  scheint bei der gegebenen Versuchsanordnung von  $A=994$  bis zu  $A=56$  nullter Ordnung zu sein. Indessen hat eine Wiederholung mit der bei den Versuchen mit der Küvette benutzten Lampe, aber mit dem gleichen Kolben im gleichen Abstand schon zwischen  $A=527$  und 121 eine Abnahme der  $B/t$  auf die Hälfte ergeben, wie der nachstehende Versuch zeigt, in dem  $a'$  bzw.  $b'$  den Verbrauch an  $0\cdot02189 n \text{ Ba(OH)}_2$  für  $5 \text{ cm}^3$ , bzw.  $0\cdot01953 n \text{ AgNO}_3$ -Lsg. für  $25 \text{ cm}^3$  Versuchslösung bedeuten.

	$t$	$A$	$a'$	$Zn \cdot A$	$b'$	$B$
Nr. 7	0	526·5	12·03			
	1	534·1	12·20	7·6	0·79	6·2
Nr. 8	0	121·0	2·765			
	1	124·3	2·84	4·3	0·37	2·9

Die angegebenen Werte sind das Mittel aus 2—3 Einzelbestimmungen.

Die Hydrolyse der hier untersuchten Substanzen verläuft, da bei den angewandten Konzentrationen die Zahl der Molekeln des Wassers im Verhältnis zu der des gelösten Stoffes sehr groß ist, wo dies auch für das eingestrahlte, wirksame Licht zutrifft, das daher dann nur unvollständig absorbiert wird, monomolekular. Bei wirklich vollständiger Absorption alles wirksamen Lichtes müßte sie dagegen, wenn man von sekundären, konzentrationsabhängigen Wirkungen absehen kann, unabhängig von der Konzentration, also als Reaktion nullter Ordnung verlaufen. Die tatsächlich beobachtete liegt meist zwischen dieser und der ersten Ordnung. Wie die weiter unten mitgeteilten Messungen der Extinktionskoeffizienten zeigen, wird Licht von  $\lambda=253 \text{ \AA}$  von einer  $1 \text{ cm}$  dicken Schicht von  $0\cdot69$  normaler Monochloressigsäurelösung zu  $90\%$  absorbiert. Da nun im  $100 \text{ cm}^3$  Kolben die größte Schichtdicke  $5\cdot5 \text{ cm}$  betrug, hätte die  $90\%$  ige Absorption von Licht dieser Wellenlänge selbst in dieser Richtung eine  $0\cdot13$  normale Lösung erfordert, während oben bei Nr. 1—6 zwischen  $0\cdot0994$  und  $0\cdot0056$  normalen Lösungen eine von der Konzentration unabhängige Zersetzungsgeschwindigkeit beobachtet wurde und auch bei Nr. 7 und 8 sinkt sie zwischen  $A=526$  und 121 nur etwa auf die Hälfte statt auf ein Viertel, wie dies ein monomolekularer Reaktionsverlauf erfordert hätte.

Man kann diese Unabhängigkeit bzw. zu geringe Abhängigkeit von der Konzentration nur mit der sehr großen Wirksam-

keit noch kurzwelligeren Lichtes erklären, das schon von der verdünntesten der obigen Lösungen sehr weitgehend absorbiert wird.

Es findet auch eine schwache Zersetzung der Glykolsäure statt, da die Gesamtkonzentration an Säuren meist — außer bei Nr. 3 und 4 und der letzten Bestimmung von Nr. 2 — wie die *A* erkennen lassen, um etwas weniger zunimmt als der Menge des entstandenen Chlorwasserstoffs entspricht. Die Umsatzgeschwindigkeit ( $B/t$ ) nimmt, wenn die Bestrahlungsdauer von 0<sup>o</sup> auf 1, 3, 5 Stunden steigt, von 150 auf 118, 99,  $92 \cdot 10^{-5}$  Grammionen Halogen je Liter ab.

## 2. Dichloressigsäure.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	1001	100'10	0	0	0
	1	1011	102'38	6'60	13'2	13'2
Nr. 2	0	340'4	34'04	0	0	0
	1	340'2	36'32	11'52	23'0	23'0
Nr. 3	0	105'4	10'54	0	0	0
	$\frac{1}{2}$	103'9	11'48	3'94	7'9	17'8
	1	108'8	13'02	10'70	21'4	21'4
	2	104'9	15'57	20'40	50'8	25'4
Nr. 4	0	85'6	8'56	0	0	0
	1	85'4	10'84	11'52	23'0	23'0
Nr. 5	0	30'8	3'08	0	0	0
	1	31'7	4'36	5'96	11'9	11'9

Der Umschlag war sowohl bei der acidimetrischen, als auch bei der argentometrischen Titration äußerst schlecht wahrzunehmen, wodurch sich die Streuung der Werte erklärt. Es schien hier eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit einzutreten, was auf Katalyse durch ein Reaktionsprodukt deutete. Es wurde daher um einen etwaigen Einfluß festzustellen, die zu bestrahlende Lösung mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie zu Beginn des Versuches  $14'10 \text{ cm}^3 \text{ n}/50$  Silbernitratlösung verbrauchte. In der folgenden Tabelle bedeutet  $\Delta B$  die Änderung der Konzentration der Chlorionen je Liter.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	$\Delta B$
Nr. 6	0	166'2	19'44	14'10	28'2	
	1	166'2	21'66	25'20	50'4	22'2

Da ohne Zusatz von Salzsäure für  $A=340, 105, 86$  nach  $t=1$   $B=23'0, 21'4, 23'0$  gefunden wurde, hat diese also keinen merk-

lichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die scheinbare Zunahme der letzteren mit wachsendem Umsatz ist wahrscheinlich ebenso auf die Ungenauigkeit der Meßmethode zurückzuführen, wie die Zunahme der  $B/t$  zwischen  $A=340$  und  $86$  auf etwa das Doppelte der bei  $A=1001$  und  $31$  gefundenen Werte.

Daß die bei den Versuchen Nr. 2, 3, 4 gefundenen  $B/t$  zu hoch sind, geht auch daraus hervor, daß sie für  $t=1$  etwa 23 betragen gegen 12 bei der Monochloressigsäure, also nahezu doppelt so groß sind. Berücksichtigt man, daß jede zerfallende Molekel Dichloressigsäure 2 Molekeln HCl abspaltet, ergäbe sich die gleiche Quantenausbeute wie bei jener, nämlich etwa 1. Nach den weiter unten mitgeteilten genaueren Messungen ist sie aber nur etwa 0·5. Es sind daher die in den Versuchen 1 und 5 angegebenen Werte die richtigen und die Reaktion ist tatsächlich mindestens bis  $n/300$  nullter Ordnung gegenüber höchstens  $n/200$  bei der Monochloressigsäure entsprechend dem Umstande, daß diese auch einen viel kleineren Absorptionskoeffizienten hat als die Dichloressigsäure.

### 3. Trichloressigsäure.

Hier sollten die oben erwähnten Messungen von BATTACHARYA und DHAR wenigstens ganz grob überprüft werden. Die dafür angewandte Methode war zwar noch recht ungenau, doch konnten die damit gefundenen Werte als wenigstens der Größenordnung nach richtig bezeichnet werden. Während die oben Genannten eine Abnahme des Säuretitors beobachteten, der auch quantitativ verfolgt wurde, tritt unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen durch Abspaltung von HCl eine *Zunahme* der Konzentration an Gesamtsäure ein. Vielleicht hatten die eben genannten Forscher, da ihre Lichtquelle ziemlich schwach gewesen sein dürfte und ihre Messungen bei 40—50° C durchgeführt wurden, lediglich oder hauptsächlich die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls bestimmt, bei dem bekanntlich in erster Linie Chloroform und Kohlensäure entstehen.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	207	20·70	0	0	0
	1	209	25·80	24·44	48·9	48·9
Nr. 2	0	130·8	13·08	0	0	0
	$\frac{1}{2}$	127·5	15·48	13·64	27·3	54·6
	1	125·8	18·00	27·12	54·2	54·2

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	$\frac{B}{t}$
Nr. 3	0	110'6	11'06	0	0	0
	1/2	103'3	13'00	13'35	26'7	53'4
	1	104'0	15'00	23'00	46'0	46'0
	2	87'0	18'80	50'50	101'0	50'5
Nr. 4	0	86'2	8'62	0	0	0
	1	74'8	12'64	25'80	51'6	51'6
Nr. 5	0	65'2	6'52	0	0	0
	1	53'0	9'90	22'98	46'0	46'0

Der Umsatz ist, wie die  $B/t$  erkennen lassen, der Zeit proportional. Die Menge der Carboxylsäure nimmt, wie die  $A$  zeigen, je kleiner die Anfangskonzentration der Trichloressigsäure sind, desto stärker ab. Man bemerkt während der Bestrahlung auch deutliche Kohlensäure-Entwicklung. Es bleibt die Frage offen, ob die Trichloressigsäure erst  $\text{CO}_2$  abgespaltet und das gebildete Chloroform weiter zerfällt oder ob sie über  $\text{C}(\text{OH})_3\text{COOH}$  in Oxalsäure übergeht, die dann wieder in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt. Die letztere Reaktion scheint mindestens zu überwiegen, da Chloroform, wie später festgestellt wurde, nur sehr schwach absorbiert und daher nur wenig zersetzt wird.

#### 4. Monobromessigsäure.

Die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{CH}_2\text{BrCOOH} + \text{HOH} = \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HBr}$  nimmt, wie die  $B/t$  erkennen lassen, bei der gegebenen Versuchsanordnung mit sinkender Anfangskonzentration selbst bis  $A=10$  nur sehr langsam ab. Größer ist die Abnahme bei gleicher Anfangskonzentration mit wachsender Versuchsdauer. Eine Zersetzung der entstandenen Glykolsäure findet, wie das Konstantbleiben der  $A$  zeigt, nicht statt.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	210'6	21'06	0	0	0
	1	211'0	22'50	7'00	14'0	14'0
	5	209'4	25'40	22'30	44'6	8'9
Nr. 2	0	106'0	10'60	0	0	0
	1	106'5	11'88	6'14	12'3	12'3
	5	106'4	15'04	22'00	44'0	8'8
Nr. 3	0	49'4	4'94	0	0	0
	1	50'4	6'20	6'80	11'6	11'6
Nr. 4	0	37'4	3'74	0	0	0
	1	37'8	4'86	5'36	10'7	10'7

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$\frac{B}{t}$
Nr. 5	0	10'0	1'00	0	0	
	1	10'3	1'99	4'80	9'6	9'6

## 5. Dibromessigsäure.

	$t$	$A$	$a$	$b^6$	$A$	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	806'6	80'60	0	0	0
	1	806'1	95'91	15'30	153'0	153'0
Nr. 2	0	207'3	20'73	0	0	0
	1	207'3	29'67	8'94	89'4	89'4
Nr. 3	0	109'7	10'97	0	0	0
	$\frac{1}{4}$	109'8	13'25	2'27	22'7	90'8
	$\frac{1}{2}$	111'0	15'16	4'06	40'6	81'2
Nr. 4	0	103'0	10'30	0	0	0
	1	101'4	17'80	7'66	76'6	76'6
Nr. 5	0	41'9	4'19	0	0	0
	1	41'1	10'28	6'17	61'7	61'7

Sowohl bei der Mono- als auch bei der Dibromessigsäure ist mit Rücksicht auf die Quantenausbeute für die Wellenlänge 2536 Å der Umsatz auffallend groß. So findet man bei der Monobromessigsäure die gleiche Menge Halogenwasserstoffsäure wie bei der Monochloressigsäure, obwohl bei der ersteren die Quantenausbeute nur 0'33 beträgt. Der gefundene Umsatz ist also etwa dreimal zu hoch. Dasselbe gilt von der Dibromessigsäure. Deren Quantenausbeute beträgt nach den später angegebenen Messungen ungefähr 1, während sie nach obiger Tabelle mindestens 3 sein müßte. Die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß diese Substanzen nicht nur Licht von  $\lambda \geq 2536$  Å, sondern auch noch von größeren Wellenlängen absorbieren. Dadurch erklärt sich zunächst die gefundene Abhängigkeit von der Konzentration, denn es wurde wohl Licht von  $\lambda \geq 2536$  Å, nicht aber von größerer Wellenlänge praktisch vollständig absorbiert. Der Umsatz setzt sich also zusammen aus einem immer gleich bleibenden Anteil der kürzeren Linien und einem von der Konzentration abhängigen der längeren Linien. Würde man die Konzentration nach und nach steigern, so würde der Umsatz so lange zunehmen, bis alle Linien, die die Substanz zu absorbieren imstande ist, zur Gänze absorbiert würden. Von

<sup>6</sup> Hier wurden statt wie sonst 100 cm<sup>3</sup> nur 20 cm<sup>3</sup> titriert.

diesem Punkt ab müßte der Zerfall unabhängig von der Konzentration sein.

Ferner dringen Strahlen verschiedener Wellenlängen, wenn sie verschieden stark absorbiert werden, nicht gleich tief in die Lösung ein. Das kommt aber im Vergleich zu einer Substanz, die nur Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, und zwar vollständig, einer Vergrößerung der bestrahlten Fläche gleich. So erklärt sich der zu hohe Umsatz.

### 6. Tribromessigsäure.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$\frac{\Delta b}{5 \Delta a}$
Nr. 1	0	163·7	16·37	0	0	
	$\frac{1}{2}$	127·8	21·80	45·10	90·2	1·66
Nr. 2	0	161·6	16·16	0	0	
	$\frac{1}{2}$	113·1	22·81	57·52	115·0	1·73
Nr. 3	0	93·1	9·31	0	0	
	$\frac{1}{2}$	71·6	14·30	35·70	71·4	1·43
Nr. 4	0	83·2	8·32	0	0	
	$\frac{1}{2}$	62·8	13·42	35·70	71·4	1·40
Nr. 5	0	49·4	4·94	0	0	
	$\frac{1}{2}$	28·7	8·97	30·50	61·0	1·51
Nr. 6	0	47·0	4·70	0	0	
	$\frac{1}{2}$	27·5	8·85	30·50	61·0	1·47
Nr. 7	0	33·0	3·30	0	0	
	$\frac{1}{2}$	15·8	6·98	27·00	54·0	1·47
Nr. 8	0	29·7	2·97	0	0	
	$\frac{1}{2}$	10·0	7·00	30·00	60·0	1·49
Nr. 9	0	22·2	2·22	0	0	
	$\frac{1}{2}$	7·8	5·38	23·00	46·0	1·46

Beim Vorversuche war mit  $A=170$  in leidlicher Übereinstimmung mit den hier für ähnliche  $A$  gefundenen Werten nach  $t=\frac{1}{2}$   $B=84$  erhalten worden.

Man sieht hier wieder die schon besprochene Konzentrationsabhängigkeit. Die Umsätze sind in erster Näherung etwa  $1\frac{1}{2}$  bis 2mal größer als bei der Dibromessigsäure, die Quantenausbeute dürfte also in der Nähe von 1 liegen. Um eine Entmischung zu vermeiden, wurde während der Bestrahlung ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Die  $\frac{\Delta b}{5 \Delta a}$  schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 1·51, das heißt die Zunahme des argentometrisch bestimmten Titors ist um die Hälfte größer als die des Säuretitors. Dies zeigt, daß

die beim Vorversuche mit seiner bis zu  $4\frac{1}{2}$  mal längeren Bestrahlungsdauer und seiner bis  $71^\circ$  gestiegenen Temperatur besprochene Nebenreaktion nach  $\frac{1}{2}$  stündiger Bestrahlung und bei  $10^\circ$  praktisch noch nicht in Betracht kommt, sondern nur die Reaktion  $\text{CB}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{HBr} + \text{CO} + \text{CO}_2$ .

### 7. Bromwasserstoff.

Anschließend an diese Versuche wurde auch Bromwasserstoff in wässriger Lösung bestrahlt, um eine etwaige Zersetzung feststellen zu können.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>
Nr. 1	0	16'4	1'64
	1	16'4	1'64
Nr. 2	0	131'8	13'18
	1	125'0	12'50

Es ist also bei der verdünnteren Lösung kein Einfluß der Bestrahlung zu bemerken, bei der konzentrierteren dagegen eine deutliche Abnahme des Säuretitors. Diese schwankt mit dem jeweiligen Sauerstoffgehalt der Lösung. Bei manchen Bestimmungen war auch eine schwache Gelbfärbung herrührend von freiem Brom, zu bemerken, doch war sie so gering, daß sie nicht quantitativ bestimmt werden konnte.

### 8. Monojodessigsäure.

In der folgenden Tabelle bedeuten *j* die Anzahl der verbrauchten  $\text{cm}^3$  0'01794 normaler Thiosulfatlösung, *J* die Konzentration von Jod in  $10^{-4}$  Grammatomen je Liter.

Es wurden zwar Spuren von HJ gefunden, eine Zunahme des acidimetrischen Titors wurde jedoch nicht bemerkt, was bei dem geringen Umsatze begreiflich erscheint.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>j</i>	<i>J</i>	$\frac{J}{t}$
Nr. 1	0	894'0	89'40	0	0	0	0	0
	1	894'0	89'40	0'40	8	1'98	4'0	4'0
Nr. 2	0	110'4	11'04	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{2}$	110'4	11'04	0	0	1'42	2'9	5'8
	2	111'2	11'12	Spur	?	2'82	5'9	3'0
Nr. 3	0	111'0	11'10	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{8}$	111'0	11'10	0	0	0'50	1'0	8'0
	$\frac{1}{4}$	111'0	11'10	0	0	0'94	1'9	7'6
	$\frac{3}{4}$	111'0	11'10	0	0	1'76	3'5	4'7
Nr. 4	0	25'8	2'58	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{2}$	25'8	2'58	0	0	1'40	2'8	5'6
Nr. 5	0	13'8	1'38	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{3}$	13'8	1'38	0	0	1'36	2'7	5'4

Die Geschwindigkeit der Photolyse der Monojodessigsäure ist also außerordentlich gering. Um zu sehen, ob sich eine wässrige Lösung von HJ unter den gleichen Bedingungen zersetzt, wurde eine solche 0'0059 normale Lösung 1 Stunde lang bestrahlt. Sie verbrauchte für 100  $cm^3$  vor der Bestrahlung 5'90  $cm^3$  0'1000  $n$  Barytlösung, nach der Bestrahlung 5'82  $cm^3$ . Es tritt also im Lichte unter den Versuchsbedingungen eine merkliche Oxydation ein, offenbar aber nur so lange bis der gelöste Sauerstoff verbraucht ist, denn nach einer gewissen Zeit erfolgt keine weitere Jodabscheidung.

### 9. Dijodessigsäure.

Die Dijodessigsäure zerfällt bereits im Tageslichte, dem die Lösungen daher vor der Bestrahlung nicht ausgesetzt werden dürfen. Nr. 1 in folgender Tabelle gibt den Fortschritt der Hydrolyse durch das zerstreute Tageslicht einer in einem farblosen Glaskolben befindlichen Lösung von Dijodessigsäure wieder. So lange genügend gelöster Sauerstoff vorhanden ist, werden alle Jodionen zu Jodmolekeln oxydiert, so daß sich erstere erst bei der letzten Bestimmung nachweisen lassen.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$j$	$J$	$\frac{J}{t}$
Nr. 1	0	94'0	9'40	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{2}$	94'0	9'40	0	0	1'50	3'0	6'0
	1	94'0	9'40	0	0	2'80	5'6	5'6
	$1\frac{1}{3}$	94'0	9'40	0	0	4'00	8'0	5'3
	4	94'0	9'40	5'00	10'0	5'50	11'0	2'7

Beim Bestrahlen mit der Quarzlampe erhält man:

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$j$	$J$	$\frac{B}{t}$	$\frac{J}{t}$
Nr. 2	0	193'0	19'30	0	0	0	0		
	$\frac{1}{4}$	180'0	21'40	17'00	34'0	3'46	6'9	13'6	27'6
Nr. 3	0	121'0	12'10	0	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{2}$	120'6	16'10	20'20	40'4	—	—	80'8	—
	1	121'2	18'42	31'50	63'0	2'70	5'4	63'0	5'4
	2	120'1	21'41	47'00	94'0	5'08	10'2	47'0	5'1
Nr. 4	0	117'0	11'70	0	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{4}$	116'4	14'00	11'80	23'6	—	—	94'4	—
Nr. 5	0	105'0	10'50	0	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{4}$	103'7	12'75	16'90	33'8	1'42	2'8	135	11'2
Nr. 6	0	99'0	9'90	0	0	0	0		
	$\frac{1}{2}$	95'2	13'90	21'90	43'8	3'46	6'9	87'6	13'8
Nr. 7	0	54'0	5'40	0	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{3}$	42'2	8'20	19'90	39'8	1'38	27'6	79'6	5'5

Wie aus den  $B/t$  der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, nimmt im Quarzglasultraviolett die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab, jedoch hört, wie später gefunden wurde, nach einiger Zeit diese Abnahme auf. Unverkennbar ist der Einfluß des Tageslichtes. Daher wurden die Versuche Nr. 3 und 6 erst nach Eintritt der Dämmerung ausgeführt. Dabei zeigte sich geringere Jodabscheidung. Ebenso wie bei den Bromessigsäuren wird — offenbar gleichfalls wegen Absorption auch langwelligeren Lichtes — auch hier eine zu große Quantenausbeute vorgetäuscht. Während sie nach vorstehender Tabelle ungefähr 3 sein müßte, ist sie in Wirklichkeit viel kleiner.

Die Trijodessigsäure konnte nicht untersucht werden, da sie auch im Dunklen beim Lösen in Wasser fast sofort unter Jodabscheidung zerfällt. Sie ist die weitaus unbeständigste aller Halogenessigsäuren.

#### b) Halogenpropionsäuren.

Es wurden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-, die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom- und die  $\beta$ -Jodpropionsäure bestrahlt.

Dabei zerfällt die  $\alpha$ -Chlorpropionsäure langsamer als die Monochloressigsäure, aber rascher als die  $\beta$ -Chlorpropionsäure.

Bei der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrompropionsäure ist die Bildungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff etwa doppelt so groß wie bei der Monobromessigsäure.

Beim Zerfall der  $\beta$ -Jodpropionsäure, der viel rascher als der der Monojodessigsäure erfolgt, wird ebenfalls wie bei der Monobrom- und der Dijod-Essigsäure und aus dem gleichen Grunde eine größere Quantenausbeute vorgetäuscht als tatsächlich vorhanden ist. Übrigens ist hier die Abweichung von Nr. 2 gegenüber Nr. 1 und 3 auffallend groß.

#### 1. $\alpha$ -Chlorpropionsäure,

Hier wurde ausnahmsweise mit 0'02189 normaler Barytlauge, bzw. 0'01953 normaler Silbernitratlösung titriert. Die  $a$  und  $b$  beziehen sich auf den Verbrauch an diesen für 5 bzw. 25  $cm^3$  der bestrahlten Lösung.

$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$\frac{B}{t}$
0	608'0	13'88	—	—	
1	601'0	14'06	1'85	14'4	14'4
2	594'2	14'21	3'55	27'8	13'9
4	586'7	14'65	7'00	54'6	13'6

2.  $\beta$ -Chlorpropionsäure.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	590'0	59'00	0	0	0
	1	587'0	59'10	1'98	4'0	4'0
Nr. 2	0	588'0	58'80	0	0	0
	2	586'3	59'26	3'14	6'3	3'2
Nr. 3	0	173'0	17'30	0	0	0
	1	170'4	17'40	1'80	3'6	3'6
	2	173'5	18'10	3'76	7'5	3'8

3.  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionsäure.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$\frac{B}{t}$
Nr. 1	0	295'2	29'52	0	0	0
	1	295'3	31'76	11'14	22'3	22'3
	2	295'9	33'68	20'46	40'9	20'5
Nr. 2	0	163'6	16'36	0	0	0
	1	153'0	17'50	10'82	22'0	22'0
	2	146'4	18'74	20'56	41'0	20'5
Nr. 3	0	97'6	9'76	0	0	0
	1	88'5	10'65	9'02	18'0	18'0

4.  $\beta$ -Jodpropionsäure.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$j$	$J$	$\frac{B}{t}$	$\frac{J}{t}$
Nr. 1	0	285'6	28'56	0	0	0	0	0	0
	1	271'5	31'25	19'40	39'0	1'04	2'0	39'0	2'0
	2	268'5	33'40	31'30	62'6	1'25	2'5	31'3	1'2
Nr. 2	0	192'6	19'26	0	0	0	0	0	0
	2	212'6	24'14	13'52	27'0	0'88	1'8	13'5	0'9
Nr. 3	0	145'5	14'55	0	0	0	0	0	0
	1 <sup>1/3</sup>	133'1	17'55	20'30	40'0	1'20	2'4	30'0	1'8
	2	131'5	18'80	26'80	53'6	1'25	2'5	26'8	1'3

**B. Versuche in der Küvette.**

Infolge der Kugelform des Quarzkolbens ist die Schichtdicke an den Rändern eine andere als in der Mitte. Licht verschiedener Wellenlänge dringt aber verschieden tief ein. Diese Einflüsse wirken sich bei den verschiedenen Lösungen verschieden aus. Ein Vergleich der Umsätze zur *Ermittlung der Quantenausbeute* kann also höchstens bei solchen Substanzen geschehen, die den gleichen Spektralbereich absorbieren und auch hier nur dann,

wenn auch an den Rändern des Kolbens, wo die Schichtdicke geringer ist, vollständig absorbiert wird.

Aus diesen Gründen wurden bei den späteren Versuchen die Bestrahlungen unter solchen Bedingungen wiederholt, daß die oben erwähnten Fehler nach Tunlichkeit ausgeschaltet wurden und auch die Möglichkeit bestand, die Quantenausbeuten zu bestimmen, selbst wenn sich die absorbierten Spektralbereiche nicht überdeckten. Dazu hat der eine von uns (KUNZE) eine Doppelkuvette verfertigt, die durch eine Längs- und eine Querwand in vier Abteilungen geteilt ist. Die beiden vorderen, der drei mit der Lampe parallelen Platten bestehen aus Quarz, die dritte aus gewöhnlichem Fensterglas. Die Dicke der Glaswände betrug etwa 1,5 mm. Dadurch ist es möglich, gleichzeitig vier verschiedene Lösungen zu bestrahlen, und zwar so, daß in die beiden rückwärts befindlichen nur das durch die beiden vorderen hindurchgegangene Licht eindringt.

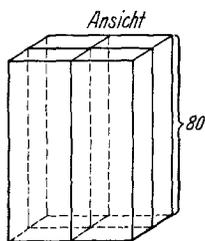


Fig. 1.

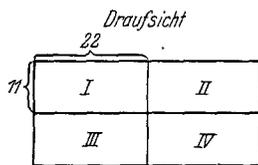


Fig. 2.

Die Zahlen bei den Fig. 1–3 bedeuten mm.

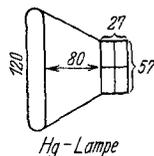


Fig. 3.

Das Verhältnis der auf die Abteilungen I und II einerseits und auf die Abteilungen III und IV andererseits entfallenden Lichtmengen läßt sich leicht experimentell bestimmen. Man braucht nur die gleiche photochemische Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen einmal vorne und einmal rückwärts vor sich gehen zu lassen. Die gemessenen Umsätze sind den eingestrahlenen Lichtintensitäten proportional. Das Verhältnis ist natürlich abhängig von den Stellungen der Lampe und der Kuvette zueinander und mußte jedesmal, wenn die Apparatur auseinander genommen worden war, neuerlich überprüft werden. Es betrug rund 1,5.

Eine Abteilung faßt zirka 18–19 cm<sup>3</sup>.

Mittels dieser Kuvette war es möglich, einerseits durch geeignete Filtration des Lichtes und Bestimmung des Umsatzes in allen vier Abteilungen unter bestimmten Voraussetzungen die

Quantenausbeute einer Reaktion zu bestimmen, andererseits durch Eingießen von Filterflüssigkeiten in I und II den Umsatz bei einer bestimmten Wellenlänge zu messen. Absorbierten Substanzen denselben Spektralbereich, so genügte ein einfacher Vergleich der in I und II umgesetzten Mengen, wenn sich in der einen Abteilung eine Substanz mit bekannter Quantenausbeute, in der anderen eine mit unbekannter befand. Beide mußten natürlich in einer solchen Konzentration zugegen sein, daß alles ein- gestrahlte Licht absorbiert wurde.

Der Hauptvorteil dieser Versuchsanordnung ist, daß durch das gleichzeitige Bestrahlen beider Lösungen etwaige Schwankungen der Lichtintensität ausgeschaltet werden.

Als Vergleichssubstanz wurde Monochloressigsäure verwendet, deren Quantenausbeute nach RUDBERG<sup>7</sup> für die Wellenlänge 2536 Å den Wert 1 besitzt.

Während der Bestrahlung befand sich die Küvette immer in dem oben beschriebenen Quarzbecherglas, durch das Leitungswasser floß, so daß auch hier die Versuchstemperatur 10° C betrug.

Die umgesetzten Mengen wurden stets bei verschiedenen Zeiten gemessen und die Reaktionskonstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktion  $k = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_0 - B}$ , also mit BRIGGSchen Logarithmen berechnet, wobei wieder  $A_0$  die zur Zeit 0 vorhandenen,  $B$  die nach  $t$  Minuten entstandenen  $10^{-4}$  Grammäquivalente Halogenwasserstoffsäure bzw. Halogenionen je Liter bedeuten: Bei den Monohalogenfettsäuren gibt die Zahl der letzteren auch stets die der umgesetzten Carbonsäuremolekeln an. Bisweilen sind noch  $A$  und  $A'$  d. h. die jeweiligen  $10^{-4}$  Grammäquivalente Carbonsäure bzw. Gesamtsäure je Liter angegeben.

Zur Verwendung gelangten 10  $cm^3$  Büretten, die in 1/50  $cm^3$  eingeteilt waren.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten  $a$  und  $b$  die für 15  $cm^3$  verbrauchten  $cm^3$  Barytlauge bzw. Silbernitratlösung.

Die zur Titration verwendete Barytlauge war bei den Versuchen  $a$ ) 1, 2, 3 (Nr. 3), 4, 5, 6, 7, 8,  $b$ ) 1 und  $b$ ) 3, 4 (Nr. 1) 0'02482 normal, bei den Versuchen:  $a$ ) 3 (außer bei Nr. 3),  $a$ ) 9,  $b$ ) 1, 2 und  $b$ ) 4 (Nr. 2) 0'0520 normal. Die Silbernitratlösung war stets 0'01801 normal.

<sup>7</sup> Z. Physik 24 (1924) 247.

## a) Halogenessigsäuren und Chloroform.

## 1. Monochloressigsäure.

$t$	$a$	$A$	$B$	$A-B$	$k \cdot 10^5$	$B/t$
0	14'88	246				
37	15'85	262	16	230	79	0'43
60	16'43	272	26	220	81	0'43
90	17'02	281	35	211	74	0'39
120	17'65	292	46	200	73	0'38

Die Übereinstimmung der monomolekularen Konstanten ist gut, doch ist der Umsatz zu gering, um auf einen wirklich monomolekularen Reaktionsverlauf schließen zu können.

## 2. Monobromessigsäure.

Von einer Filterung des Lichtes wurde hier abgesehen, weil bei der verwendeten verdünnten Lösung langwelligere Strahlen, falls sie überhaupt einwirken sollten, nur in so geringem Maße absorbiert würden, daß man den durch sie hervorgerufenen Umsatz vernachlässigen kann.

$t$	$a$	$A'$	$B$	$A-B$	$k \cdot 10^5$	$B/t$
0	5'56	92				
37	6'52	110	18	74	260	0'49
60	7'28	120'5	28'5	63'5	268	0'47
120	8'50	141	49	43	275	0'41
120	8'39	139	47	45	259	0'39

Auch hier sind die  $k$ -Werte wieder gut konstant und sind, da der Umsatz 50% überschreitet, schon einigermaßen beweisend für einen tatsächlich monomolekularen Reaktionsverlauf.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute, die bereits RUDBERG<sup>8</sup> zu 0'32 bis 0'35 angibt, befand sich z. B. in I Monochloressigsäure, in II Monobromessigsäure, beide in einer so großen Konzentration, daß alles Licht der in Frage kommenden Wellenlänge 2536 Å und darunter absorbiert wurde. Das Verhältnis der verbrauchten  $cm^3$  Silbernitratlösung gibt die Quantenausbeute.

I	II	II/I=Q	Stunden
14'93	5'60	0'375	1 $\frac{1}{2}$
9'50	3'55	0'374	1

War umgekehrt in I die Monobromessigsäure und in II die Monochloressigsäure, so ergab sich:

I	II	I/II=Q	Stunden
3'00	8'20	0'366	1

<sup>8</sup> Z. Physik 24 (1924) 247.

Die Werte sind etwas höher als die von RUDBERG gefundenen. Doch liegt die Abweichung im richtigen Sinne, da im vorliegenden Falle ja das Gesamtlicht der Quarzlampe einwirkte.

Eine Zusammenstellung der von EULER und CASSEL<sup>8a</sup> mit den von Herrn KUNZE gefundenen Werten — die in der Küvette ermittelten sind mit Sternchen versehen — ergibt:

Monochloressigsäure.									
Autor	EULER und CASSEL bei 27'5° C				KUNZE bei 10° C				
A	20.000	10.000	5000	1000	994	246*	183	56	23
B nach 1 St. Bestr.	67'7	56'7	43'9	23'7	12	26*	11'6	12'2	3'3

Monobromessigsäure.						
Autor	EULER und CASSEL bei 27'5° C			KUNZE bei 10° C		
A	20.000	10.000		211	106	92
B nach 2 St. Bestr.	29'3 (88'6) <sup>8b</sup>	27'7 (80'9) <sup>8b</sup>		25'4 <sup>8c</sup>	22'8 <sup>8c</sup>	49*

Die von EULER und CASSEL bei der Monochloressigsäure gefundenen Werte stimmen trotz verschiedener Versuchsanordnung, Lampe, bestrahlter Menge und Temperatur mit den hier bei annähernd gleicher Konzentration ( $A=1000$  bzw. 994) im Quarzkolben gemessenen zufälligerweise schon dann recht gut überein, wenn man nur berücksichtigt, daß der Lampenabstand bei den ersteren 6 cm, hier aber 9'3 cm betragen hat. Denn es ist  $1/6^2 : 1/9.3^2 = 2'4 : 1$  und die Umsätze verhalten sich wie 2 : 1.

Auffallend ist, daß EULER und CASSEL auch zwischen  $A=20.000$  und 10.000 eine (bei der Monobromessigsäure allerdings nur geringe) Abnahme des Umsatzes mit sinkender Konzentration finden, obwohl die Absorption der wirksamsten Strahlen hier schon praktisch vollständig sein dürfte, der Umsatz also nur von der in beiden Fällen praktisch gleichen absorbierten Lichtmenge abhängen könnte und daher praktisch gleich sein müßte. Hier dagegen wird noch zwischen  $A=994$  und 56 gleicher Umsatz gefunden. Dies beweist, daß sekundäre Reaktionen bei den konzentrierten Lösungen von EULER und CASSEL eine Rolle spielen müssen sowie die Absorption weniger wirksamer, langwelliger Strahlen.

Trotzdem auch EULER und CASSEL beobachten, daß mit wachsender Anfangskonzentration die monomolekularen „Konstan-

<sup>8a</sup> L. c. Auch ALFRED BENRATH (Liebigs Ann. Chem. 382 (1911) 234) hat die Zersetzungsgeschwindigkeit einer — 0'6 n —  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ -Lösung im Quarzultraviolett gemessen.

<sup>8b</sup> Ungefähr gleichzeitig mit Monochloressigsäure gefundener Umsatz.

<sup>8c</sup> Intrapoliert aus dem Umsatz nach einer und nach fünf Stunden.

ten“ stark fallen und daraus natürlich auch den hier bei annähernd vollständige Absorption bestätigten Schluß ziehen, daß die Lichtreaktion von niedrigerer als der ersten Ordnung ist, *fallen* bei gleicher Anfangskonzentration mit wachsender Bestrahlungsdauer ihre monomolekularen „Konstanten“, während sie doch *steigen* sollten. Zur Erklärung sagen EULER und CASSEL: „Dies beruht offenbar z. T. auf dem auch bei den Dunkelversuchen beobachteten hemmenden Einfluß der während der Reaktion gebildeten Salzsäure.

Indessen konnte hier keinerlei Einfluß des Zusatzes wenigstens von 0'00282 Molen Chlorwasserstoff zu einem Liter einer 0'01662 normalen Dichloressigsäurelösung beobachtet werden.

Auch bei unseren Versuchen wurde nicht in allen Fällen eine Zunahme der monomolekularen Koeffizienten mit wachsender Bestrahlungsdauer gefunden, bisweilen wie bei der Monojodessigsäure sogar gleichfalls eine Abnahme. Dies deutet natürlich auf hemmende Einflüsse, die im Verlaufe der Bestrahlung entstehen, aber auf die Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration sind sie nach obigem Versuche nicht zurückzuführen.

Mit Monobromessigsäure haben EULER und CASSEL nur in normaler und doppelnormaler Konzentration Bestrahlungen angestellt, dabei finden sie unter gleichen Bedingungen nur ein Drittel des Umsatzes wie bei der Monochloressigsäure. Dies rührt davon her, daß bei diesen hohen Konzentrationen vollständige Absorption wenigstens der wirksamsten Strahlen stattfindet und bei der Monobromessigsäure die Quantenausbeute etwa  $\frac{1}{3}$ , bei der Monochloressigsäure dagegen 1 ist. Im vorliegenden Fall, wo mit weit verdünnteren Lösungen gearbeitet wurde ( $A=10$  bis 211) wird für die Monobromessigsäure eine zweifellos größere Zersetzungsgeschwindigkeit gefunden als für die Monochloressigsäure bei ungefähr gleicher Konzentration. Dies erklärt sich daraus, daß bei dieser, wie die Extinktionskoeffizienten zeigen, die erstere Säure Licht von  $\lambda \cong 2536 \text{ \AA}$  weit stärker absorbiert als die letztere.

### 3. Dichloressigsäure.

Steht überschüssiges wirksames Licht zur Verfügung, so daß die Absorption unvollständig ist, so wird, falls die Dichloressigsäure zwar stufenweise hydrolysiert wird, das zweite Chlor aber praktisch mit der gleichen Geschwindigkeit wie das erste,

die Hydrolysegeschwindigkeit proportional der Konzentration des noch vorhandenen noch nicht ionisierten Chlors sein, also

$$\frac{dB}{dt} = k(2A_0 - B); \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{2A_0}{2A_0 - B} = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0 - \frac{B}{2}}.$$

Wenn aber beide Chloratome gleichzeitig oder praktisch gleichzeitig hydrolysiert werden, dann ist unter obiger Bedingung

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= k'(A_0 - \frac{B}{2}) = \frac{k'}{2}(2A_0 - B) \\ \frac{k'}{2} &= k'' = \frac{1}{t} \ln \frac{2A_0}{2A_0 - B} = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0 - \frac{B}{2}} \end{aligned} \quad (2)$$

also erhalten wir die gleiche Konstante wie im ersten Falle, nur daß diese bloß den halben Wert ( $k'' = k = \frac{k'}{2}$ ) der wahren Geschwindigkeitskonstante  $k'$  darstellt.

Wenn schließlich das zweite Chlor-Atom mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als das erste hydrolysiert wird, dann ist gleichfalls unter obiger Bedingung

$$\frac{dB}{dt} = k_1(A_0 - B); \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_0 - B}. \quad (3)$$

Verläuft die Reaktion nach (1) oder (2), so müssen die nach (3) berechneten Koeffizienten ansteigen.

Die gleichen Erwägungen gelten für die Trihalogenfettsäuren, nur daß dort statt des Faktors 2 der Faktor 3 zu setzen ist.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Koeffizienten für die Fälle (1) und (3), also  $k$  und  $k_1$  — aber für BRIGGSche Logarithmen — angegeben.

	$t$	$A$	$a$	$b$	$B$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$	$B/t$
Nr. 1	0	483	13'95	0	0	—	—	—
	30			3'24	39	60	120	1'30
	60			6'90	83	65	140	1'38
	90			9'88	119	65	140	1'32

Hier ist kein großer Unterschied zwischen der Konstanz der beiden Wertereihen der Geschwindigkeitskoeffizienten zu bemerken, weil die Bestrahlungen ja nur bis zum 1/8 bzw. 1/4 Umsatz fortgesetzt worden sind.

	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$	$B/t$
Nr. 2	0	430	430	12'40	0	0	—	—	—	—
	30	417	466	13'45	4'09	49	85	175	44	1'63
	60	405	504	14'54	8'23	99	83	189	43	1'65
	90	396	543	15'66	12'22	147	90	202	40	1'63

$k'$  ist die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall der Carboxylgruppe. Sie berechnet sich aus der Gleichung

$$k' = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A' - B}.$$

Man bemerkt in obiger Tabelle, daß die  $k_1$  ansteigen, die  $k$  dagegen ungefähr gleich bleiben. Viel deutlicher wird dies bei Messungen in verdünnteren Lösungen, wo die Bestrahlung bis zu einem größeren Umsatz fortgesetzt werden konnte, hier sind nur die  $k$  konstant.

Die Abnahme der Carbonsäurekonzentration verläuft anscheinend in monomolekularer Reaktion, doch ist der Umsatz zu gering, als daß sich aus der ziemlich guten Konstanz der  $k'$ -Werte sichere Schlüsse ziehen ließen.

Nr. 3. Hier wurden  $k$  und  $k_1$  aus der Zunahme des acidimetrischen Titors berechnet, also nach den Gleichungen:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_0 - (A' - A_0)}; \quad k_1 = \frac{1}{t} \log \left( \frac{A_0}{A_0 - \frac{A' - A_0}{2}} \right)$$

	$t$	$A'$	$a$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$	$B/t$
	0	113	6'80	—	—	—
	30	145	8'74	220	480	1'07
	60	172	10'42	220	530	0'98
	120	216	13'03	220	880	0'86

	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$	$B/t$
Nr. 4	0	105	105	3'04	0	0	—	—	—	—
	35	96	134	3'86	3'14	38	250	560	111	1'09
	65	89	157	4'52	5'66	68	260	700	111	1'05
	100	88	176	5'08	7'33	88	240	790	77	0'88

	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$k \cdot 10^5$	$B/t$
Nr. 5	0	91'5	91'5	2'64	0	0	—	—
	240	75	191	5'50	9'68	116	182	0'48

Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen, also bei gleicher Anfangskonzentration, sind nur die  $k$  konstant. Es würden danach von jeder zerfallenden Molekel entweder gleichzeitig, bzw. praktisch gleichzeitig 2 Cl-Atome hydrolysiert werden oder die Hydrolyse zwar stufenweise erfolgen, ihre Geschwindigkeit aber unabhängig davon, ob bereits aus einer Molekel ein Cl-Atom hydrolysiert worden ist oder nicht, der Konzentration der noch hydrolysierbaren Cl-Atome proportional sein.

Ordnet man nun die arithmetischen Mittel der  $k$ ,  $k_1$  und  $B/t$  nach steigenden Werten von  $A_0$ , so erhält man

Nr.	5	4	3	2	1
$A_0$	91·5	105	113	430	483
$k \cdot 10^5$	182	250	220	86	63
$k_1 \cdot 10^5$	—	681	630	189	133
$B/t$	0·48	1·01	0·97	1·64	1·33

Sieht man von dem Versuch Nr. 5 ab, bei dem nur eine einzige Bestimmung nach der verhältnismäßig sehr langen Bestrahlungsdauer von 4 Stunden gemacht worden ist, so nehmen mit steigenden Anfangskonzentrationen die  $k$  und  $k_1$  sehr stark ab, die  $B/t$  dagegen verhältnismäßig langsam zu, und zwar von im Mittel 0·99 bei im Mittel  $A=109$  auf im Mittel 1·48 bei im Mittel  $A=456$ . Die Reaktion zeigt also weder einen Verlauf erster noch einen solchen nullter Ordnung, aber unter den Versuchsbedingungen eher letzteren als ersteren. Es hängt somit die Geschwindigkeit des Umsatzes in erster Linie von der eingestrahnten — und absorbierten — Lichtenergie und nicht von der Konzentration der jeweils noch vorhandenen Dichloressigsäure bzw. ionisierbaren Chloratome ab, so daß man aus *diesen* Messungen auf den Reaktionsmechanismus unter den Versuchsbedingungen keinen Schluß ziehen kann. Jedenfalls steigen die nach (3) berechneten Koeffizienten  $k_1$  nicht deshalb in den einzelnen Versuchsreihen, weil die Reaktion in Wirklichkeit nach (1) oder (2) verläuft, sondern weil sie im Meßbereiche, wie bemerkt, viel eher nullter als erster Ordnung ist. Gerade das Nichtansteigen der nach (1) bzw. (2) berechneten Koeffizienten  $k$  bzw.  $2k$  mit fortschreitendem Umsatze beweist, daß die Reaktion nicht nach (1) oder (2) verläuft.

Die Quantenausbeute wurde ebenso wie bei der Monobromessigsäure bestimmt.

Um zu sehen, ob wirklich vollständige Absorption alles eingestrahnten Lichtes in den Abteilungen I und II der Küvette stattfände, wurden auch die hinter I und II liegenden Abteilungen III und IV der Küvette mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt.

Tatsächlich wurde auch hier ein allerdings sehr geringer Umsatz gefunden. Er wird offenbar durch einige sehr schwache Linien, die zwischen 2500 und 3000 Å liegen, hervorgerufen, die bei dem kleinen Absorptionskoeffizienten der Lösungen in diesem Gebiete nur unvollständig absorbiert werden. So lange die in III und IV gemessenen Umsätze klein und vor allem gleich groß sind, kann man sie vernachlässigen. Das ist aber bei der Mono- und der Dichloressigsäure der Fall.

Es befanden sich in I und III eine etwa 2'5 normale Monochloressigsäurelösung, in II und IV eine ca. 1'5 normale Lösung von Dichloressigsäure.

Nachstehend die Umsätze in I, II, III und IV in  $cm^3$  obiger Silbernitratlösung für je 15  $cm^3$  Lösung nach einer Bestrahlung von etwa einer halben Stunde.

I	III	II	IV
5'00	0'60	6'60	0'84
5'00	0'50	5'76	1'00

Es ist von II mindestens der Betrag IV—III abzuziehen. Dann erhält man für II im ersten Falle 6'36, im zweiten Falle 5'26. Da für jede vollkommen hydrolysierte Molekel Dichloressigsäure zwei Chlorwasserstoffmolekeln entstehen, erhält man die Quantenausbeute 0'64 und 0'53 oder ohne Berücksichtigung der in III und IV umgesetzten Mengen 0'66 und 0'58.

Es wurde auch so gemessen, daß sich in I und IV Mono- und in II und III Dichloressigsäure befand. Dabei verbrauchten nach halbstündiger Bestrahlung 15  $cm^3$  Dichloressigsäure aus III 0'59  $cm^3$  Silbernitratlösung, also innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Menge wie oben die Monochloressigsäure aus dieser Abteilung III. Man kann die Umsätze in III und IV also vernachlässigen.

Bei den folgenden zwei Versuchen befanden sich in III Monochloressigsäure und in IV Dichloressigsäure, in I und II Wasser nach einer halben Stunde wurden an  $cm^3$  Silbernitratlösung verbraucht:

1.)	III	IV	2.)	III	IV
	3'00	3'57		3'25	3'45

Daraus berechnet sich im ersten Falle die Quantenausbeute 0'59, im zweiten Falle 0'53. Sie beträgt also in sämtlichen Fällen ungefähr 0'5, entsprechend der Entwicklung von einem Mol Chlorwasserstoff je absorbiertem Lichtquant.

#### 4. Trichloressigsäure.

Der Zerfall geht unter deutlicher  $CO_2$ -Entwicklung vor sich. Er ist bereits wiederholt untersucht worden, so von A. BENRATH<sup>9</sup>, nachdem die Trichloressigsäure im ultravioletten Licht in  $CO_2$  und  $CHCl_3$  zerfällt und letzteres, weiter in  $HCl$  und Ameisensäure, die gleichfalls zerfällt.

<sup>9</sup> Liebigs Ann. Chem. 382 (1911) 222.

In der folgenden Tabelle bedeutet  $Z = A' - A_0$ , die Zunahme der Säurekonzentration.

$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$Z$	$B/t$
0	283	283	17'16	0	0	—	—
15	264	343	20'73	6'60	79	60	5'3
30	247	391	23'60	11'96	144	108	4'8
60	195	451	27'86	21'30	256	168	2'8

Die Zunahme des acidimetrischen Titers ist wie bei den eingangs besprochenen Versuchen mit der Tribromessigsäure wenigstens anfangs etwa  $\frac{2}{3}$  von der des argentometrischen. Das ist z. B. der Fall, wenn jede von einem Lichtquant getroffene Molekel gänzlich zerfällt. Es wurden nun die Reaktionskonstanten  $k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$  berechnet, und zwar  $k_1$  für  $x = Z$ ,  $k_2$  für  $x = \frac{1}{2} Z$ ,  $k_3$  für  $x = B$ ,  $k_4$  für  $x = \frac{2}{3} B$ ,  $k_5$  für  $x = \frac{1}{3} B$  und  $k_6$  für  $x = A_0 - A_t$ .

$t$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$	$k_4 \cdot 10^5$	$k_5 \cdot 10^5$	$k_6 \cdot 10^5$
15	690	320	951	600	280	200
30	700	306	1040	520	270	200
60	650	260	1700	670	280	270

Zerfällt die Carbonsäure nicht verzögert, so ist, wie erwähnt,  $Z = \frac{2}{3} B$ , also sind Fall 1 und 4 und Fall 2 und 5 identisch. Tatsächlich stimmen die betreffenden  $k$ -Werte innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit überein. Die beste Konstanz zeigt sich für  $x = \frac{1}{3} B$  ( $k_5$ ). Ungefähr ebenso groß wie bei 2 und 5 sind die Reaktionskonstanten bei 6, also für die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

Nach der von A. BENRATH gemachten Annahme müßte das gebildete Chloroform entweder in Dunkelreaktion weiter zerfallen, was aber sicherlich nicht mit der hier in Betracht kommenden Geschwindigkeit der Fall ist, oder aber es müßte ein weiteres Lichtquant für diesen Zerfall absorbiert werden. Als Quantenausbeute wurde aber hier ungefähr 1 gefunden. Um sicher zu gehen wurde auch die Geschwindigkeit des Zerfalls von  $\text{CHCl}_3$  im Licht unter den Versuchsbedingungen untersucht. Sie ist bedeutend geringer als die für die Reaktion in Betracht kommende. Der von BENRATH angenommene Verlauf der Reaktion wäre demnach nur dann möglich, wenn das Chloroform im statu nascendi eine größere Zerfallsgeschwindigkeit besäße als sonst.

Um die Quantenausbeute der Trichloressigsäurezersetzung zu bestimmen, sollte erst ermittelt werden, welcher Bruchteil der absorbierten Energie auf die Linie 2536 Å (und darunter) ent-

fällt. Dazu wurde so bestrahlt, daß einmal das volle Licht der Hg-Lampe einwirkte, das andere Mal nur die Strahlen, die durch eine vorgeschaltete etwa 2·5 normale Monochloressigsäurelösung, gegangen waren, also eine Wellenlänge von mehr als 2536 Å hatten<sup>10</sup>. Es befanden sich in Abteilung I der Küvette die oben erwähnte Monochloressigsäurelösung, in II Wasser und in III und IV Trichloressigsäurelösung. Die Dauer der Bestrahlung war etwa 30 Minuten. Danach verbrauchten von den Lösungen je 15 cm<sup>3</sup> in III 1·75 cm<sup>3</sup>, in IV 15 cm<sup>3</sup> 13·02 cm<sup>3</sup> Silbernitratlösung. Der gesuchte Umsatz ist IV—III=11·27. Um den durch die Wellenlänge 2536 Å und darunter hervorgerufenen Umsatz zu erhalten, muß man die gefundenen Werte mit  $p = 11·27/13·02 = 0·866$  multiplizieren. Bei den nächsten Versuchen befand sich in I und II Wasser, in III Monochloressigsäure, in IV Trichloressigsäure. Nach ½-stündiger Bestrahlung wurden von je 15 cm<sup>3</sup> Lösung an cm<sup>3</sup> Silbernitratlösung verbraucht in:

III	3·III	IV	IV·p	Q = IV·p/3·III
3·59	10·77	12·32	10·66	0·99
3·50	10·50	13·74	11·89	1·13
3·10	9·30	11·90	10·30	1·11

Der Mittelwert von III ist 3·40. Vergleicht man ihn mit dem im allerersten Versuch bei der Trichloressigsäure gefundenen Wert 11·27, so ergibt sich dafür Q zu 1·11. Die Quantenausbeute ist also ungefähr 1.

### 5. Chloroform.

A bzw. A' bedeuten die Zehntelmillimole CHCl<sub>3</sub> bzw. acidimetrisch gefundener Salzsäure je Liter.

Nr. 1	t	A	A'	a	b	B	B/t
	0	276	0	0	0	0	—
	30		12	0·72	0·68	8·2	0·27
	60		16·7	1·01	1·05	12·6	0·21
	90		30·6	1·85	2·47	29·7	0·33

Nachstehend sind die Reaktionskonstanten angegeben, und zwar  $k_1$  für  $x=A'$ ,  $k_2$  für  $x=A'/4$ ,  $k_3$  für  $x=B$ ,  $k_4$  für  $x=1/3 B$ , und schließlich  $k_5$  für  $x=A' - B$ .

t	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$	$k_4 \cdot 10^5$	$k_5 \cdot 10^5$
30	64	16	44	14	20
60	45	11	34	11	11
90	57	14	55	17	—

<sup>10</sup> Strahlen von noch kleineren Wellenlängen werden, wie sich aus den später mitgeteilten optischen Messungen schließen läßt, von den hier untersuchten wäßrigen Lösungen unter den Versuchsbedingungen praktisch vollständig absorbiert.

Nr. 2	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$B/t$
	0	418	0	0	0	0	0
	30		16'4	0'99	1'22	14'7	0'50
	60		28'3	1'71	2'10	25'2	0'42
	1320		277	16'74	20'70	249	0'19

$t$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^6$	$k_3 \cdot 10^6$	$k_4 \cdot 10^6$	$k_5 \cdot 10^6$
30	58	14	55	17	6
60	51	12'4	45	15	4
1320	36	6	30	7'3	2'3

Die Werte streuen ziemlich stark. Das liegt einerseits an der Kleinheit der gemessenen Umsätze, andererseits an der Schwierigkeit, die genaue Anfangskonzentration anzugeben. Das Chloroform löst sich nur sehr schwer in Wasser, gleichzeitig verdunstet es sehr rasch. Es besteht also auch bei sehr vorsichtigem Lösen die Gefahr, daß ein großer Bruchteil verdunstet. Das würde sich in einem Absinken der Reaktionskonstanten bemerkbar machen. Ein solches ist auch tatsächlich zu beobachten, wie die für  $t=1320$  berechneten Konstanten zeigen. Am ehesten behalten noch die mit  $x=A'$  bzw.  $x=B$  berechneten  $k_1$  bzw.  $k_3$  ihren Wert bei und stimmen, da offenbar keine Ameisensäure dauernd vorhanden ist und daher  $A'=B$  auch untereinander leidlich überein. Bei aller Vorsicht, die durch die Unsicherheit gerade der Messungen mit Chloroform geboten ist, kann man doch sagen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von Chloroform in statu nascendi um eine Zehnerpotenz größer sein müßte als die hier für eine wäßrige Lösung von frisch destilliertem Chloroform gefundene, wenn der Zerfall der Trichloressigsäure in der von BENRATH angegebenen Weise vor sich ginge.

Die Quantenausbeute des Zerfalls von Chloroform konnte nicht in der bisherigen Weise bestimmt werden, da es wegen dessen geringer Löslichkeit in Wasser nicht möglich war, eine Lösung, die annähernd vollkommen absorbiert, herzustellen. Es wurde daher auf folgende Art verfahren, die im Prinzip an eine von L. FARKAS<sup>11</sup> angewandte Methode erinnert.

Der in Abteilung I der Küvette hervorgerufene Umsatz ist bedingt: 1. durch die Menge des absorbierten Lichtes, 2. durch

<sup>11</sup> Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 89. Nachstehend sei auf einige Unrichtigkeiten in dieser Arbeit hingewiesen: S. 89, Zeile 3 von unten heißt es . . . „ $I_0 = \alpha E$  ( $\alpha$  Anzahl der absorbierten EINSTEINS)“ usw. Das ist nicht richtig, denn eingestrahktes und absorbiertes Licht können nur dann gleich sein, wenn totale Absorption stattfindet. Das ist aber hier nicht der Fall. Die Menge des

die Quantenausbeute ( $Q_1$ ) der Reaktion. Es ist also der Umsatz

$$A = Q_1 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-a_1}) \quad (1)$$

wobei  $I_0$  die Intensität des einstrahlenden Lichtes,  $a_1 = \varepsilon_1 c_1 \cdot d_1$  ist. Dabei ist  $\varepsilon_1$  der Extinktionskoeffizient,  $c_1$  die Konzentration,  $d_1$  die Schichtdicke der bestrahlten Lösung.

Befindet sich in Abteilung III, also hinter I, eine Lösung, für die die Indices 2 gelten, so erhalten wir für den Umsatz in III, wenn I leer ist, analog:

$$B = Q_2 \cdot I_0 k (1 - 10^{-a_2}) \quad (2)$$

(dabei ist  $k < 1$ , da in III weniger Licht eintritt als in I; praktisch der gleiche Faktor gilt zwischen IV und II) und wenn sich in I eine Lösung befindet, für die  $a_1 = \varepsilon_1 c_1 d_1$ , so ist

$$C = Q_2 \cdot I_0 \cdot 10^{-a_1} \cdot (1 - 10^{-a_2}) k. \quad (3)$$

Daher ist

$$B - C = Q_2 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-a_1}) \cdot (1 - 10^{-a_2}) k. \quad (4)$$

Ist nun in IV die Lösung, für die die Indices 1 gelten, und ist II einmal leer ( $B'$ ), das andremal mit der Lösung gefüllt, für die die Indices 2 gelten ( $C'$ ), so erhalten wir, da die Küvette so gestellt worden war, daß bei gleicher Füllung die Umsätze in I und II gleich waren, analog:

$$B' - C' = Q_1 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-a_1}) \cdot (1 - 10^{-a_2}) k. \quad (5)$$

Die Gleichung (5) durch die Gleichung (4) dividiert, gibt:

$$\frac{B' - C'}{B - C} = \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (6)$$

absorbierten Lichtes wird vielmehr durch den Klammerausdruck in Gl. (1) auf S. 90 angegeben.

Ferner soll Gl. (3) auf S. 90 richtig heißen

$$B'' = \varphi_{II} I_0 e^{-\varepsilon_I c_I d_I} (1 - e^{-\varepsilon_{II} c_{II} d_{II}}).$$

Weiters sind auf der linken Seite der Gleichung (4)  $B'$  und  $B''$  verwechselt, es soll natürlich heißen  $\frac{B' - B''}{A}$ .

In der Tabelle auf S. 91, sind die Quantenausbeuten fast durchwegs falsch berechnet, und zwar sind meist die reziproken der richtigen Werte angegeben. Nachfolgend sind unter F. die von L. FARKAS berechneten, unter R. die richtigen Werte angegeben.

F.	R.	F.	R.
0'96	1'04		
0'81	1'24	0'84	0'80
0'91	1'09	0'98	1'04
0'87	0'88	Mittelwert 0'9	1'02

Es gelingt nun, jeweilig durch eine einzige Bestrahlung alle hier nötigen Größen gleichzeitig zu ermitteln und sich so von etwaigen Schwankungen der Lichtquelle unabhängig zu machen. Denn man kann auf eine direkte Bestimmung von  $B$  und  $B'$  verzichten, es ist ja  $B$  — d. h. der Umsatz der Lösung 2, wenn sie sich in III hinter dem leeren I befindet — gleich dem in II gemessenen Umsatz  $A$  der gleichen Lösung 2 mal einem konstanten Faktor. Ebenso ist der in IV gemessene Umsatz  $B'$ , wenn sich dort die Lösung 1 hinter dem leeren II befindet, gleich dem in I in der Lösung 1 gemessenen  $A$  mal einem andern konstanten Faktor. Ersetzt man die Buchstaben durch die Nummern der Abteilungen, so nimmt die Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{\text{I} \cdot f_1 - \text{IV}}{\text{II} \cdot f_2 - \text{III}} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Es wurde nun bei einer solchen Stellung von Lampe und Küvette, daß bei gleicher Füllung die Umsätze in I und II gleich waren, für  $f_1 = 0.714$  und für  $f_2 = 0.660$  gefunden.

Diese Methode ist selbstverständlich nur dann anwendbar, wenn die beiden Substanzen zumindest teilweise im gleichen Spektralbereich absorbieren.

Man ist so in der Lage, mit Hilfe einer Substanz mit bekannter Quantenausbeute, die einer anderen zu berechnen.

Beim Chloroform wurde als Vergleichssubstanz Monochlor-essigsäure, deren Quantenausbeute 1 ist, verwendet.

Unter I, II, III, IV sind die Küvettenabteilungen angegeben, in denen sich die Lösungen befanden, unter  $Z$  die Zunahmen des acidimetrischen Titers in  $10^{-4}$  Grammäquivalenten.

## Nr. 3.

0.07 molares $\text{CHCl}_3$					0.0236 normale $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$			
	$a$	$b$	$A'$	$B$		$A'$	$a$	$Z$
II	4.11	3.95	68	47	I	274	16.58	38
III	0.83	0.60	13.7	7.2	IV	256	15.46	20

## Nr. 4.

$\text{CHCl}_3$ wie oben					0.0225 normale $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$			
	$a$	$b$	$A'$	$B$		$A'$	$a$	$Z$
II	4.05	4.20	67	50	I	262	15.84	37
III	0.83	0.72	13.7	8.6	IV	244	14.73	19

## Nr. 5.

$\text{CHCl}_3$ wie oben					0.0246 normale $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$			
	$a$	$b$	$A'$	$B$		$A'$	$a$	$Z$
II	4.24	6.00	70	72	I	291	17.57	45
III	0.71	0.85	12	10	IV	268	16.19	22

Beziehen sich die Indices I, II, III, IV auf die in diesen Abteilungen beobachteten Umsätze ( $B$  bzw.  $Z$ ) und der Index 1 auf Monochloressigsäure, 2 auf Chloroform, so erhalten wir für

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{B_{II} \cdot 0.660 - B_{III}}{Z_I \cdot 0.714 - Z_{IV}} = 3.34, 3.29, 3.70.$$

Falls nun eine zerfallende Molekel 3 HCl entwickelt, berechnen sich daraus, da  $Q_1 = 1$ , die Quantenausbeuten 1.1, 1.1 und 1.2. Würde dagegen eine zerfallende Molekel — was unwahrscheinlich ist — nur ein HCl abgeben, so ergeben sich für die Quantenausbeute die obigen Zahlen 3.3 bis 3.7.

Es ist fraglich, ob Chloroform in monomolekularer Reaktion zerfällt. Jedenfalls reicht das auf obige Weise gewonnene Material nicht aus, eine eindeutige Entscheidung zu treffen.

### 6. Dibromessigsäure.

Die Hydrolyse dieser Säure verläuft viel rascher, als die der Monobromessigsäure. Sie ist von schwacher  $\text{CO}_2$ -Entwicklung begleitet. Die gefundenen Reaktionskonstanten dürfen jedoch nicht ohne weiteres mit denen der Monobromessigsäure verglichen werden, da die Dibromessigsäure eine größere Anzahl von Linien absorbiert.

In der folgenden Tabelle ist  $k$  für  $x = 1/2 B$  berechnet,  $k'$  ist die Geschwindigkeitskonstante der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, berechnet nach der Gleichung  $k' = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_t}$ .

$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$k \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$	$B/t$
0	195.6	195.6	11.82	0	0	—	—	—
10	194.8	261.4	15.80	5.55	66.6	810	18	6.6
20	—	311.7	18.84	—	—	(760)	—	—
40	191.5	404.6	24.46	17.75	213.1	830	23	5.33
80	187.8	508.0	30.70	26.67	320.2	930	22	4.00

Steht überschüssiges absorbierbares Licht zur Verfügung, so daß die Absorption unvollständig ist und entstehen, wie bei der Dichloressigsäure ausgeführt worden ist, immer je 2 HBr gleichzeitig oder erfolgt stufenweiser Zerfall mit sehr nahe gleicher Geschwindigkeit, so erhalten wir für  $k$  im letzteren Fall die wahre, im ersteren die Hälfte der wahren Geschwindigkeitskonstante, wobei natürlich in beiden Fällen die  $k$  noch wegen der Rechnung mit BRIGGSschen Logarithmen mit 2.3 zu multiplizieren wären.

Die Koeffizienten  $k$  zeigen einen schwach ansteigenden Gang, wenn man von dem Werte für 20 Minuten absieht, der aus der

Zunahme des acidimetrischen Titers bestimmt wurde und wegen der nicht berücksichtigten Abnahme der Carbonsäurekonzentration etwas kleiner ist; er wurde daher eingeklammert. Da keine Messungen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen angestellt worden sind, läßt sich auf den Reaktionsverlauf nicht mit Sicherheit schließen, da aber die  $B/t$  stark sinken, während sie bei der Dichloressigsäure überhaupt nicht oder viel schwächer sinken, kann er nicht nullter Ordnung sein, sondern wahrscheinlich ungefähr erster Ordnung.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute mußte zuerst ermittelt werden, wie viel von dem gemessenen Umsatz durch Licht von einer Wellenlänge von mehr als  $2536 \text{ \AA}$  hervorgerufen wurde. Dazu wurde ebenso wie oben bei der Trichloressigsäure mit einer etwa 2·5 normalen Monochloressigsäurelösung gefiltert. Es befand sich in I Wasser, in II Monochloressigsäure, in III und IV Dibromessigsäure. Nach etwa einer halben Stunde verbrauchten  $15 \text{ cm}^3$  in III  $12'20$ , in IV  $6'40 \text{ cm}^3$  Silbernitratlösung. Letzteres ist also das Maß für den gesuchten von  $\lambda > 2536 \text{ \AA}$  bewirkten Umsatz. Da aber  $\text{III} - \text{IV} = 5'8 \text{ cm}^3$ , so ist der Faktor  $p$ , mit dem man die gemessenen Umsätze der Dibromessigsäure multiplizieren muß,  $\frac{5'8}{12'2} = 0'475$ . Das Produkt durch den Umsatz der Monochloressigsäure mal 2 dividiert, gibt die Quantenausbeute. Bei den nachstehenden Versuchen befand sich in I und II Wasser und bei Nr. 1 und 3 in III Tribrom- und in IV Monochloressigsäure, bei Nr. 2 war es umgekehrt.

	III	IV	III·0'475	IV·0'4754	Q
	<i>b</i>	<i>b</i>			
1.)	15'2	3'6	7'22	—	1'00
2.)	2'16	9'12	—	4'34	1'00
3.)	13'25	3'00	6'30	—	1'05

Die gefundenen Werte für  $Q$  stimmen somit gut überein. Zu beachten ist natürlich, daß der Faktor  $p$  nur für eine bestimmte Konzentration Geltung hat. Arbeitet man mit verschiedenen konzentrierten Lösungen, so ist  $p$  jedesmal neu zu bestimmen.

### 7. Tribromessigsäure.

Die Zersetzung verläuft mit noch größerer Geschwindigkeit, als die der Dibromessigsäure. Sie ist von lebhafter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung begleitet;  $k$  wurde berechnet für  $x = \frac{1}{3} B$ ,  $k'$  ist wie oben die Konstante für die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$k \cdot 10^3$	$k' \cdot 10^3$	$B/t$
0	75·5	75·5	4·58	0	0	—	—	—
10	43	128	7·76	7·08	85	20	24	8·5
20	27·2	169	10·22	11·81	141·8	21	22	7·1
30	13·2	196·2	11·86	15·24	183	24	25	6·1
60	4	226	13·60	18·50	222	28	21	3·7

Ein weiterer Versuch mit Tribromessigsäure ergab folgende Werte: Titriert wurde mit 0·02189 normaler Barytlauge, bzw. mit 0·01953 normaler Silbernitratlösung. Die  $a$  und  $b$  geben den Verbrauch an diesen für 15  $cm^3$  der bestrahlten Lösung an.

$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$k$	$k'$	$B/t$
0	48·3	48·3	3·31	—	—	—	—	—
20	13·3	110·8	7·59	7·48	97·5	24	28	4·9
30	8·0	124·8	8·55	8·97	116·8	23	26	3·9
60	—	138·6	9·50	10·93	142·3	29	—	2·4

Die  $k$  zeigen einen ansteigenden Gang; sie sind nach den Ausführungen bei der Dichloressigsäure etwa ebenso groß, wie die der  $CO_2$ -Entwicklung. Der Zerfall der Tribromessigsäure ist also analog dem der Trichloressigsäure. Nur ist in diesem Falle die Entscheidung leichter zu treffen, da bereits nach 60 Minuten praktisch alles zerfallen ist. Um die Reaktionskonstante mit der anderer Substanzen vergleichen zu können, wurde auch die Geschwindigkeit der Reaktion unter Filterung mit Monochloressigsäure bestimmt. Es befand sich wie bei der Dibromessigsäure in Abteilung I der Küvette eine etwa 2·5 normale Lösung von  $CH_2ClCOOH$ , in II Wasser, in III und IV Tribromessigsäure. Nach einer halben Stunde verbrauchten 15  $cm^3$  Lösung in III 8·88  $cm^3$  Silbernitrat, in IV 15·24  $cm^3$ . Der gesuchte Umsatz ist  $IV - III = 6·36$ . Die Konzentration der Tribromessigsäurelösung war die gleiche wie bei der Bestimmung der Reaktionskonstante nämlich  $A_0 = 75·5$ . Aus diesen Zahlen berechnet sich  $k \cdot 10^3 = 6$ . Es ist also auch dann noch etwa 8 mal größer als bei der Monochloressigsäure, wo für  $t = 37$  bzw. 60  $k \cdot 10^3 = 79$  bzw. 81 gefunden worden war.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde so wie bei der Dibromessigsäure der Faktor  $p$  ermittelt. Es befanden sich in I Monochlor-, in III und IV Tribromessigsäure in II Wasser. Nach 30 Minuten Bestrahlung wurden an Silbernitratlösung verbraucht in III 4·19, in IV 6·68.

Bei einem 2. Versuch in III 4·19, in IV 6·63  $cm^3$ .

Der gesuchte Umsatz ist also  $IV-III=2'49$  bzw.  $2'44$   
 $p=\frac{IV-III}{IV}=0'377$  bzw.  $0'373$  oder im Mittel  $0'375$ . Bei einer  
 2. Lösung wurde für  $p$  auf analoge Weise der Wert  $0'402$  ge-  
 funden.

Bei den folgenden Versuchen befanden sich in I und II  
 Wasser, in III Tribrom- und in IV Monochloressigsäure.

IV	III	$p$	$III \cdot p$	$Q=\frac{III \cdot p}{3 \cdot IV}$
$b$	$b$			
2'76	7'08	0'375	2'66	0'32
2'55	6'84	0'375	2'57	0'34
3'78	11'55	0'402	4'65	0'41

Bei den ersten beiden Versuchen wurde 30 Minuten, beim  
 letzten ca. 40 Minuten bestrahlt. Obwohl bei den ersten beiden  
 Versuchen genau gleich lang bestrahlt worden war, sind doch  
 die absoluten Umsätze keineswegs gleich. Man sieht, wie wichtig  
 es ist, daß die zu vergleichenden Lösungen gleichzeitig bestrahlt  
 werden, da sonst durch Schwankungen in der Lichtintensität ein  
 ganz ansehnlicher Fehler entsteht. Die Quantenausbeute ist etwa  
 $\frac{1}{3}$ . Das Ergebnis des letzten Versuches weicht etwas ab, doch  
 dürfte hier bei der Bestimmung des  $p$  ein Fehler unterlaufen  
 sein. Die bei den ersten beiden Versuchen zur Bestimmung des  
 $p$  erhaltenen Umsätze der Tribromessigsäure können ebenfalls  
 zum Vergleich herangezogen werden. Sie stimmen gut mit den  
 beiden ersten Werten überein. Denn bei Benützung des Mittel-  
 wertes des bei diesen gefundenen Umsatzes der Monochloressig-  
 säure in IV ( $2'66 \text{ cm}^3$ ) erhalten wir im Mittel  $Q=\frac{6'66 \cdot 0'375}{3 \cdot 2'66}=0'31$ .

### 8. Jodessigsäure.

Diese Säure absorbiert viel stärker als die bisher besprochenen.  
 Um die Reaktionskonstante bestimmen zu können, mußte in ganz  
 verdünnter Lösung gearbeitet werden, wodurch natürlich die  
 Genauigkeit der Bestimmungen litt, da die gemessenen Umsätze  
 sehr klein sind. Der bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoff  
 wird zum Teil durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oxydiert.  
 Daß hier tatsächlich nur letzteres einwirkt, wurde dadurch be-  
 wiesen, daß bei der Verwendung von im Stickstoffstrom destil-  
 liertem Leitfähigkeitswasser sich nur an der Berührungsfläche  
 mit der Luft Jod abschied.

Das abgeschiedene Jod wurde mit  $0'01695$  normaler Thiosul-

fatllösung titriert. In der folgenden Tabelle bedeuten  $j$  die verbrauchten  $\text{cm}^3$  Thiosulfat,  $J$  die abgeschiedene Menge Jod in  $10^{-4}$  Grammatomen je Liter,  $S$  die Summe von  $B$  und  $J$ ,  $k$  bzw.  $k'$  die monomolekularen Konstanten der HJ- bzw.  $\text{CO}_2$ -Bildung.

	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$j$	$J$	$S$	$S/t$	$A_0-S$	$k \cdot 10^4$	$k \cdot 10^4$
Nr. 1	0	9'43	9'43	0'57	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	34	5'65	9'93	0'60	0'13	1'56	0'24	2'71	4'27	0'126	5'16	77	65
	60	5'57	11'75	0'71	0'26	3'12	0'27	3'05	6'17	0'103	3'26	77	40
	120	4'50	11'89	0'72	0'38	4'56	0'25	2'82	7'38	0'062	2'05	55	27

Beide Konstanten nehmen mit wachsender Bestrahlungsdauer ab. Besonders aber die der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Ihr erster Wert ist fast ebenso groß wie der Mittelwert der Konstanten der HJ-Abspaltung. In Anbetracht der geringen Genauigkeit der Messungen in diesem Falle kann man keine sicheren Schlüsse ziehen. Da, wie weiter unten gezeigt wird, mit steigender Anfangskonzentration die  $k$  stark abnehmen, was auf einen niedrigeren als monomolekularen Reaktionsverlauf deutet, so hätten die nach einem solchen berechneten  $k$  bei gleicher Anfangskonzentration mit wachsender Bestrahlungsdauer nicht ab- sondern zunehmen müssen. Es muß sich also um Störungen des Reaktionsverlaufes handeln.

Die Quantenausbeute auf diesem Wege genau zu bestimmen war nicht möglich, weil einerseits der Umsatz der Zeit nicht proportional ist, andererseits es wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich war, eine beliebig kurze Dauer der Bestrahlung zu nehmen. Fest steht jedenfalls, daß die Quantenausbeute sehr klein ist.

Weitere Versuche ergaben:

	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$j$	$J$	$S$	$S/t$	$k' \cdot 10^5$
Nr. 2	0	429'4	429'4	25'95	0	0	0	0	0	—	—
	30				0'39	4'7	0'41	4'7	9'4	0'31	32
Nr. 3	0	165'8	165'8	10'02	0	0	0	0	0	—	—
	60				0'39	4'7	0'34	3'9	8'6	—	—
	60				0'59	7'1	0'36	4'1	11'2	0'19	50
	60				0'59	7'1	—	—	—	—	—

Der erste der drei Werte von Nr. 3 wurde unter Filterung mit Monochloressigsäure gefunden. Der durch  $\lambda = 2536 \text{ \AA}$  hervorgerufene Umsatz ( $S$ ) ist also  $11'2 - 8'6 = 2'6$ .

	$t$	$A$	$A'$	$a$	$b$	$B$	$j$	$J$	$S$	$S/t$	$k \cdot 10^5$
Nr. 4	0	102'6	102'6	6'20	0	0	0	0	0	—	—
	120	96'9	104'7	6'33	0'98	11'8	0'35	3'96	15'8	0'13	60

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>A'</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>j</i>	<i>J</i>	<i>S</i>	<i>S/t</i>	<i>k</i> ·10 <sup>4</sup>
Nr. 5	0	73·1	73·1	4·42	0	0	0	0	0	—	—
	10	—	75·3	4·55	—	—	0·24	2·7	—	—	—
	20	68·5	76·1	4·60	0·34	4·1	0·31	3·5	7·6	0·38	24
	45	69·2	79·1	4·78	0·54	6·5	0·30	3·4	9·9	0·22	14

Bei sämtlichen Versuchen wurde in III und IV bestrahlt, wobei sich in I und II Wasser und nur bei der 1. Bestimmung des 3. Versuches in II Monochloressigsäure befand. Beim 3. Versuch wurde gleichzeitig Monochloressigsäure in III durch 60 Minuten hinter Wasser in I und II bestrahlt. Dabei ergab sich *b* zu 6·28 cm<sup>3</sup> und daher *B* zu 75·4. Vergleicht man diese Zahl mit dem auf den gleichen Spektralanteil entfallenden oben berechneten Umsatz 2·6 der Monojodessigsäure, so ergibt sich die außerordentlich kleine Quantenausbeute 0·035. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit der Jodessigsäure-Hydrolyse mit der Zeit stark abnimmt. Zieht man z. B. den Wert für *t*=20 aus Nr. 5 zum Vergleich heran, so ergibt sich für den ersteren *S*=5·8 und daher unter der Annahme, daß der Umsatz mit und ohne Filterung die gleiche Abhängigkeit von der Versuchsdauer zeigt wie für *t*=60, für *Q* ungefähr 0·07. In Wirklichkeit ist *Q* wegen des erwähnten Geschwindigkeitsabfalles jedenfalls noch größer; doch kann man wegen der Kleinheit des Umsatzes, die Versuchsdauer nicht weiter herabsetzen. Mit steigender Anfangskonzentration sinken die *k* sehr stark, die *S/t* zeigen große, aber anscheinend unregelmäßige Schwankungen um den Mittelwert 0·20. Danach scheint die Reaktion wenigstens bis *A*<sub>0</sub>=73 nullter Ordnung zu sein:

<i>A</i> <sub>0</sub>	9·43	73·1	102·6	165·8	429·4
<i>k</i> ·10 <sup>4</sup>	70	19	6·0	5·0	3·2
<i>S/t</i>	0·10	0·30	0·13	0·19	

### 9. Dijodessigsäure.

Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Monojodessigsäure, nur ist die Quantenausbeute größer, so daß man die Umsätze mit größerer Genauigkeit angeben kann.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>A'</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>j</i>	<i>J</i>	<i>S</i>	<i>S/t</i>	<i>k</i> ·10 <sup>4</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>
Nr. 1	0	60·3	60·3	1·74	0	0	0	0	0	—	—	—
	5	55·2	86·7	2·50	2·43	29·2	0·20	2·3	31·5	6·3	263	642
	10	55·6	104·0	3·00	3·75	45	0·30	3·4	48·4	4·8	223	705
	11	55·9	106·7	3·08	3·93	47·2	0·32	3·6	50·8	4·6	210	730

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>A'</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>j</i>	<i>J</i>	<i>S</i>	<i>S/t</i>	<i>k</i> ·10 <sup>4</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>
Nr. 2	0	148·7	148·7	4·29	0	0	0	0	0	—	—	—
	5	138·2	176·8	5·10	2·91	34·9	0·33	3·7	38·6	7·7	121	261
	5	143*	175*	5·05*	2·36*	28·3*	0·33*	3·7*	32·0*	(6·4)	—	—
	5	140*	171·6*	4·95*	2·33*	28·0*	0·32*	3·6*	31·6*	(6·3)	—	—
	6	136·8	176·8	5·10	2·98	35·8	0·37	4·2	40·0	6·7	105	227
	10	137·3	188	5·42	3·77	45·3	0·48	5·4	50·7	5·1	81	181
	20	128	208·6	6·02	6·03	72·4	0·72	8·2	80·6	4·0	69	170

$$\text{Hier ist } k = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_0 - \frac{1}{2} S} \text{ und } k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_0 - S}$$

Wie die  $S/t$  zeigen, ist die absolute Umsatzgeschwindigkeit zwischen  $A_0=60$  und 149 fast unabhängig von der Anfangskonzentration, sinkt aber mit dem Fortschreiten der Reaktion. Letzteres gilt sogar noch von den  $k$  und  $k_1$  bei Nr. 2, aber nur mehr von den  $k$  bei Nr. 1, so daß bei  $A_0=60$  die Reaktion schon annähernd 1. Ordnung zu sein scheint, also nicht mehr vollständige Absorption stattfinden dürfte. Trägt man die Werte von  $S$  nach der Zeit auf, so erhält man eine Gerade, die aber nicht durch den Nullpunkt geht.

Es wurde daher zur Bestimmung der Quantenausbeute die Zunahme von  $S$  von 5–20 Minuten verwendet, also  $S_{20}-S_5=42\cdot0$  d. i. ein Zeitraum von 15 Minuten. Die in obiger Tabelle mit \* versehenen Werte bedeuten, daß sie unter Filterung mit 2·5 normale Monochloressigsäure gefunden wurden. Nun verhält sich die Differenz zwischen  $S_5$  und  $S_{5*}$  zu  $S_5$  wie 6·8:38·6. Von den  $42\cdot10^{-5}$  Grammäquivalenten Jod und Jodwasserstoff, die in den auf die ersten 5 Minuten folgenden 15 Minuten Bestrahlungszeit entstanden sind, entfallen somit  $\frac{42\cdot0\cdot6\cdot8}{38\cdot6}=7\cdot4$  auf jene Strahlen, die unter den Versuchsbedingungen von einer 2·5 normalen Monochloressigsäurelösung zurückgehalten werden. In dieser aber entstehen dabei nach einer Stunde Bestrahlung  $75\cdot4\cdot10^{-4}$  Grammäquivalente Chlorwasserstoff oder, da der Umsatz in diesem Falle der Zeit proportional ist, in 15 Minuten etwa 19.

Die Quantenausbeute ist also unter der Annahme, daß jede zerfallende Molekel 2 HJ abgibt  $\frac{3\cdot7}{19}=0\cdot19$ , bzw., wenn jede zerfallende Molekel 1 HJ abgibt  $\frac{7\cdot4}{19}=0\cdot39$ . Zu Beginn der Reaktion ist sie wahrscheinlich höher.

#### b) Halogenpropionsäuren.

##### 1. $\alpha$ -Chlorpropionsäure.

Es bedeuten wiederum  $k$  die Geschwindigkeitskonstanten der HCl Abscheidung,  $k'$  die der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

	<i>t</i>	<i>A</i>	<i>A'</i>	<i>B</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>k'</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>B/t</i>
Nr. 1	0	599'6	599'6	0	17'30	0	—	—	—
	32	597'8	632'5	34'7	18'25	2'89	81	4	1'08
	60	589'2	655'0	65'8	18'90	5'48	83	13	1'10
	92	578'2	684'5	106'3	19'75	8'85	92	17	1'16
Nr. 2	0	340'3	340'3	0	9'82	0	—	—	—
	19	—	—	17'3	—	1'44	120	—	0'91
	40	—	—	37'7	—	2'72	128	—	0'94
	59	—	—	43'7	—	3'64	101	—	0'74

Mit wachsender Anfangskonzentration fällt somit der relative (*k*) und steigt der absolute (*B/t*) Umsatz entsprechend einer Reaktion zwischen den Ordnungen 0 und 1.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde wieder mit Monochloressigsäure verglichen. Die  $\alpha$ -Chlorpropionsäure befand sich abwechselnd in Abt. I und Abt. II der Küvette. Die auf sie bezüglichen Werte sind durch den höheren Umsatz erkennbar.

	I	II	Q
	4'67	6'31	1'35
	6'48	5'03	1'27
	4'20	6'28	1'49
	5'78	4'38	1'32

Der Mittelwert für *Q* ist 1'33.

## 2. $\beta$ -Chlorpropionsäure.

<i>t</i>	<i>A</i>	<i>A'</i>	<i>B</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>k'</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>B/t</i>
0	326'0	326'0	0	19'70	0	—	—	—
30	313'0	326'0	13'0	19'70	1'08	59	59	0'43
60	298'5	321'3	22'8	19'42	1'90	53	64	0'38
120	272'4	317'7	45'3	19'20	3'77	54	65	0'38

Die Absorption der  $\beta$ -Chlorpropionsäure bei 2536 Å ist nur schwach, daher muß man, wenn man *Q* durch direkten Vergleich bestimmen will, in möglichst konzentrierter Lösung arbeiten. Auf diese Weise wurde *Q* durch Vergleich mit Monochloressigsäure zu 0'74 gefunden. 15 cm<sup>3</sup> 2'5 normaler CH<sub>2</sub>ClCOOH verbrauchten in I 6'95 cm<sup>3</sup> Silbernitrat, 15 cm<sup>3</sup> 3'0 normaler  $\beta$ -Chlorpropionsäure II 5'18 cm<sup>3</sup>. Da es nicht sicher war, daß auch wirklich alles Licht absorbiert worden war, wurde *Q* auch noch auf eine andere Art bestimmt. Die schon beim Chloroform verwendete Methode bewährte sich wegen der Kleinheit der gemessenen Umsätze ebensowenig wie dort. Es wurde daher eine Formel verwendet, die bereits L. FARKAS in der oben besprochenen Arbeit gebraucht.

Wie schon abgeleitet, ist der Umsatz in Abt. I für eine Lösung, für die der Index 1 gilt:

$$A = I_0 \cdot Q_1 \cdot (1 - 10^{-a_1})$$

und in der dahinter liegenden Abt. III wenn I leer ist für eine Lösung, für die der Index 2 gilt:

$$B = I_0 k Q_2 \cdot (1 - 10^{-a_2})$$

oder wenn sich in I die Lösung befindet, für die der Index 1 gilt:

$$B' = I_0 k Q_2 \cdot 10^{-a_1} \cdot (1 - 10^{-a_2})$$

daraus ergibt sich

$$\frac{B-B'}{A} = \frac{Q_2 k}{Q_1} (1 - 10^{-a_2})$$

wobei der 2. Teil des Klammerausdruckes, wenn in III praktisch vollkommen absorbiert wird, vernachlässigt werden kann.

Es befand sich in I eine ca. 0'1 normale  $\beta$ -Chlorpropionsäure-Lösung, in III und IV eine ca. 2'5 normale Monochloressigsäurelösung.  $A$  mußte mit  $k=0'666$  multipliziert werden, weil, wie weiter oben erwähnt, der Umsatz in III um diesen Faktor sich von dem in I unterscheidet.

$t$	$B$	$B'$	$A$	$A \cdot 0'666$	$B - B'$	$Q_1 / q_2$
	$b$	$b$	$b$	$b$	$b$	
150	7'23	5'78	2'42	1'61	1'45	1'11
200	10'40	8'00	3'43	2'28	2'40	0'95

Die  $b$  bedeuten wieder die verbrauchten  $cm^3$  Silbernitratlösung. Für  $Q_2$  (=Quantenausbeute der Monochloressigsäure) = 1 ist aber auch  $Q_1 \approx 1$ .

### 3. $\alpha$ -Brompropionsäure.

$t$	$A$	$A'$	$B$	$a$	$b$	$k \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$	$B/t$
0	144'5	144'5	0	4'17	0	—	—	—
30	142'0	185'1	43'1	5'34	3'59	510	25	1'44
60	140'6	214'2	73'6	6'18	6'13	530	20	1'23
90	136'5	234'0	97'5	6'75	8'12	540	27	1'08

Mit dem Fortschritt der Reaktion steigt die Geschwindigkeit des relativen ( $k$ ) und sinkt die des absoluten ( $B/t$ )-Umsatzes. Das würde wieder anzeigen, daß die Ordnung der Reaktion zwischen 0 und 1 ist. Indessen ist der Gesamtumsatz zu klein und es fehlen Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen, so daß man keine sicheren Schlüsse ziehen kann.

Da die  $\alpha$ -Brompropionsäure auch Licht mit  $\lambda > 2536 \text{ \AA}$  absorbiert, mußte so wie oben der durch dieses Licht hervor-

gerufene Umsatz bestimmt werden. Es befand sich in I ca. 2'5 normale Monochloressigsäure, in II Wasser, in III und IV  $\alpha$ -Brompropionsäure. Nach 30 Minuten verbrauchten 15  $cm^3$  Lösung in III 3'44  $cm^3$ , in IV 6'58  $cm^3$  Silbernitrat. Demnach ist der von den von der Monochloressigsäure absorbierten Stellen hervorgerufene Umsatz IV—III = 3'14, entsprechend  $p \frac{3'14}{6'58} = 0'477$  des Gesamtumsatzes.

Bei den folgenden Versuchen (1) und (2) befanden sich in III  $\alpha$ -Brompropionsäure, in IV Monochloressigsäure, in I und II Wasser.

Versuchs-Nr.	III	IV	III·p	$Q = \frac{III \cdot p}{IV}$
1	6'38	3'28	3'05	0'93
2	6'39	3'17	3'05	0'96

Der durch Licht mit  $\lambda > 2536 \text{ \AA}$  hervorgerufene Umsatz wurde auch so bestimmt, daß sich in I, II und IV Monochloressigsäure, in III aber  $\alpha$ -Brompropionsäure befand. Auf diese Art konnte — unter der Voraussetzung gleicher Quantenausbeute für beide Säuren — direkt gemessen werden, um wieviel mehr Licht die  $\alpha$ -Brompropionsäure absorbiert. Nach 30 Minuten verbrauchten 15  $cm^3$  bestrahlte Lösung in III 3'69  $cm^3$ , in IV 0'54  $cm^3$  Silbernitrat. Die Differenz der Umsätze in III und IV = 3'69 — 0'54 = 3'15 ist von dem für die  $\alpha$ -Brompropionsäure bei Nr. 1 und 2 gefundenen Umsätzen in III abzuziehen, um die durch die Wellenlänge 2536  $\text{\AA}$  hervorgerufenen zu finden. So erhält man:

III	IV	III—3'15	Q
6'38	3'28	3'23	0'99
6'39	3'17	3'24	1'03

#### 4. $\alpha$ , $\beta$ -Dibrompropionsäure.

In der folgenden Tabelle bedeutet  $k$  die Reaktionskonstante für  $x = A' - A_0$ ,  $k_1$  für  $x = \frac{A' - A_0}{2}$ . Es gilt also  $k$  für den Fall, daß immer nur je ein,  $k_2$  für den Fall, daß zwei HBr für jede zerfallende Molekel entstehen. Die Konstanten wurden aus der Zunahme des acidimetrischen Titers ermittelt, die wie der dritte Wert der Tabelle zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen gleich der des argentometrischen Titers ist.

t	A	A'	B	a	b	$k \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$	$\frac{A' - A}{t}$	B/t
0	90	90	0	5'43	0	—	—	—	—
15	—	111	—	6'70	—	77	45	1'40	—
30	91	125	34	7'58	2'84	71	31	1'17	1'13
60	—	149	—	9'00	—	77	29	0'99	—

Es behalten also nur die unter der Annahme, daß immer nur ein HBr abgespaltet wird, berechneten  $k$  ihren Wert bei.

Auch die Quantenausbeute ist nur unter dieser Voraussetzung gleich 1.

Zur Prüfung, ob auch Licht von größerer Wellenlänge einwirke, wurde die mit  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$  gefüllte Küvette verkehrt, also mit der Glasseite nach vorne bestrahlt. Nach einer halben Stunde war noch keine Halogenabschneidung zu bemerken. Die Quantenausbeute wurde daher ganz normal bestimmt. In I befand sich etwa 2'5 normale Monochloressigsäure, in II etwa 0'5 normale  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibromessigsäure. Die Dauer der Bestrahlung war 30 Minuten. Die Zahlen geben die verbrauchten  $\text{cm}^3$  Silbernitrat an:

	I	II	Q
	5'70	5'65	0'99
	5'68	5'65	0'99

Q ist also gleich 1.

#### 5. $\beta$ -Jodpropionsäure.

Nr. 1	$t$	$A$	$A'$	$B$	$a$	$b$	$j$	$J$	$S$	$S/t$
	0	67	67	0	4'05	0	0	0	0	—
	60	53'2	96	42'8	5'80	3'56	0'40	4'5	47'3	0'79
	135	51'1	112'5	54'0	6'80	4'50	0'65	7'4	61'4	0'45
Nr. 2	$t$	$A$	$A'$	$B$	$a$	$b$	$j$	$J$	$S$	$S/t$
	0	65'5	65'5	0	1'89	0	0	0	0	—
	30	61'6	86'0	24'4	2'48	2'03	0'27	3'1	27'5	0'92
	90	52'2	99'5	47'3	2'87	3'94	0'53	6'0	53'3	0'59

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Werte für  $k$  und  $k'$  die Konstanten für die HJ-Abspaltung bzw.  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

$t$	$k \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$
30	790	89
60	890	170
90	810	110
135	800	88

Die verhältnismäßig große Streuung der  $k'$ -Werte hat ihren Grund wahrscheinlich in der durch die Anwesenheit von freiem Jod verursachten Ungenauigkeit der Bestimmung des acidimetrischen Titrers.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute mußte wiederum der Faktor  $p$  bestimmt werden. Dazu befand sich in I ca. 2'5 normale  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , in II Wasser, in III und IV ca. 0'5 normale  $\text{CH}_2\text{JCH}_2\text{COOH}$ . Nur mußte, da schon die jodometrische Titration

15  $cm^3$  Flüssigkeit forderte, zweimal, und zwar je 30 Minuten bestrahlt werden.

Nr. 4	<i>b</i>	<i>j</i>	<i>B</i>	<i>J</i>	<i>S</i>	<i>S<sub>IV</sub>-S<sub>III</sub></i>	$p = \frac{S_{IV}-S_{III}}{S_{IV}}$
III	3'00	0'28	36'0	3'2	39'2		
IV	4'65	0'28	55'8	3'2	59'0	19'8	0'336

Bei den folgenden Versuchen Nr. 5 mit 30 und Nr. 6 mit 10 Minuten Bestrahlungsdauer befand sich in III 2'5 normale Monochloressigsäure, in IV 0'5 normale  $\beta$ -Jodpropionsäure.

Nr. 5	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>j</i>	<i>J</i>	<i>S</i>	<i>S·p</i>	$Q = \frac{S·p}{B_{III}}$
IV	4'72	56'7	0'28	3'2	59'9	20'1	0'53
III	3'14	37'7	—	—	—	—	
Nr. 6	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>j</i>	<i>J</i>	<i>S</i>	<i>S·p</i>	<i>Q</i>
IV	2'70	32'4	0'20	2'3	34'7	11'6	0'92
III	1'05	12'6	—	—	—	—	

Wie aus dem Absinken der  $B/t$  hervorgeht, ist hier ebenso wie bei den anderen untersuchten Jodverbindungen der Umsatz der Zeit nicht proportional. Die Quantenausbeute scheint gleich 1 zu sein, nur tritt eben nach 30 Minuten bereits eine Verzögerung auf, wodurch zu niedrige Werte erhalten werden.

### C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Nachstehend sind unter  $A$ ,  $A_0$ ,  $A_1$  die Konzentrationen der bestrahlten Lösungen in  $10^{-4}$  Grammolekeln je Liter angegeben, und zwar unter  $A$  innerhalb der unter den Versuchsbedingungen in einem  $100\text{ cm}^3$  Quarzrundkolben die hier untersuchten Substanzen mit nahezu konzentrationsunabhängigen oder — wo ein Fragezeichen steht — mit um 30—60% sinkenden absoluten Geschwindigkeiten zerfallen, unter  $A'$  die Konzentration, bei der eine Lösung von 1  $cm$  Schichtdicke 90% des Lichtes der Wellenlänge  $2536\text{ \AA}$  absorbiert, unter  $A_0$  bzw.  $A_1$  die Anfangswerte, von welchen ab die arithmetischen Mittel der  $S/t$  (bei starkem Absinken sind in Klammern ihre Anfangswerte angegeben), bzw. die  $k$ ,  $k_1$  und  $k'$  gerechnet sind. Dabei ist  $k = \frac{1}{t} \log \frac{A_1}{A_1 - \frac{1}{n} S}$ ,  $k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{A_1}{A_1 - S}$ ,  $k'$  ist die monomolekulare Konstante für den Zerfall der Carbonsäure;  $H$  ist die Quantenausbeute;  $n$  ist die Zahl der am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Halogenatome,  $t$  ist die Zeit in Minuten.

Die Quantenausbeute ist bei 9 von den 14 hier untersuchten

Verbindungen 1 (oder etwas über 1?), so bei allen hier gemessenen Halogenpropionsäuren. Dagegen fällt auf, daß sie zwar bei der Mono- und der Trichloressigsäure — ebenso wie beim Chloroform — 1 ist, bei der Dichloressigsäure dagegen  $\frac{1}{2}$ , während sie umgekehrt bei der Mono- und der Tribromessigsäure

Substanz	A	A'	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	$k \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$	$k'' \cdot 10^5$	Q	$\frac{k}{Q} \cdot 10^5$	S/t	$\frac{S}{Q \cdot t}$
CH <sub>2</sub> ClCOOH . .	994—56 <sup>12</sup>	6920	246	246	77	77	—	1	77	0'41	0'41
CHCl <sub>2</sub> COOH . .	1001—31	380	456	109	235	660	100	0'5	470	1'50	3'00
CCl <sub>3</sub> COOH . . .	207—65	1820	283	283	280	(1230)	220	1	280	4'3 (5'3)	4'3
CHCl <sub>3</sub> . . . .	—	23400	418	276	14	44	—	1'1	13	0'37 (0'50)	0'35
CH <sub>3</sub> CHClCOOH .	—	7940	600	340	116	116	—	1'3	90	1'11	0'86
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> COOH .	590—173	3390	326	326	55	55	63	1	55	0'40	0'40
CH <sub>2</sub> BrCOOH . .	211—10?	240	92	92	265	265	—	0'37	716	0'44	1'3
CHBr <sub>2</sub> COOH . .	806—42?	55	196	196	860	—	21	1	860	5'33 (6'6'')	5'3
CBr <sub>3</sub> COOH . . .	164—22?	14	76	76	2300	—	2300	0'33	6900	6'4 (8'5)	21'—
CH <sub>3</sub> CHBrCOOH .	—	102	145	145	530	530	24	1	530	1'25 (1'44)	1'25
CH <sub>2</sub> BrCHBrCOOH	295—98	81	90	90	750	—	—	1	750	1'2 (1'4)	1'2
CH <sub>2</sub> JCOOH . . .	894—14	22	429	9'4	700	700	400?	0'07?	—	0'31	4?
CHJ <sub>2</sub> COOH . . .	121—54	129	149	60	2340	6900	—	0'39?	—	5'9 (7'7)	16?
CH <sub>2</sub> JCH <sub>2</sub> COOH .	—	8	66	66	820	820	110	1	820	0'69 (0'92)	0'69

$\frac{1}{3}$  und bei der Dibromessigsäure 1 ist. Auch bei der Monojodessigsäure ist sie (0'07?) jedenfalls wesentlich kleiner als bei der Dijodessigsäure (0'39?). Mit steigendem Atomgewicht und steigender Zahl der Halogene nimmt im allgemeinen bei den Halogen-Essigsäuren die Hydrolysegeschwindigkeit im Quarzglasultraviolett zu. Eine Ausnahme macht unter den Versuchsbedingungen nur die Monojodessigsäure, die auffallenderweise sich nicht nur langsamer als die Monobrom-, sondern sogar als die Monochlor-Essigsäure zersetzt. Sie zeigt auch von allen hier untersuchten Substanzen weitaus die kleinste Quantenausbeute. Dagegen zersetzt sich die  $\beta$ -Jod-Propionsäure jedenfalls rascher als die  $\beta$ -Chlorpropionsäure.

Die größte Bildungsgeschwindigkeit von Halogenwasserstoffsäure und Halogen wurde bei der Tribromessigsäure beobachtet, ihr zunächst kommt die Dijodessigsäure; berücksichtigt man aber, daß beim Zerfall der letzteren nur zwei, bei dem der ersteren aber drei Halogen-Ionen bzw. — Atome entstehen, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Dijodessigsäure sogar noch größer als die der Tribromessigsäure. Auch die Dibromessigsäure

<sup>12</sup> Indessen sinkt bei den später angestellten Versuchen Nr. 7 und 8 schon zwischen A=526 und 121 die absolute Zersetzungsgeschwindigkeit um etwa 50%.

zerfällt rascher als die Trichloressigsäure, und zwar ist sogar die Bildungsgeschwindigkeit von Halogenwasserstoff bei der ersteren größer als bei der letzteren, trotzdem jene beim Zerfall nur zwei, diese aber drei Molekeln davon erzeugt.

Nachstehend sind die im Rundkolben in 93 mm und die in der Küvette in 80 mm Mindestabstand von der Lampe — gerechnet zwischen der Außenseiten der einander zugekehrten Quarzwände — nach einer Stunde (rund bzw. eckig geklammert nach  $\frac{1}{2}$  bzw.  $\frac{1}{4}$  Stunde) beobachteten Gesamtumsätze  $S_r$  und  $S_k$  angegeben, also die Summen der je Liter im Rundkolben bzw. in der Küvette gefundenen  $10^{-4}$  Grammäquivalente Halogen-Ionen und Atome.

Säure	Rundkolben		Küvette		$S_k/S_r$
	$A$	$S_r$	$A$	$S_k$	
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ . . . . .	183	12	246	26	2'2
$\text{CHCl}_2\text{COOH}$ . . . . .	105	21	105	59	2'8
$\text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	131	54	283	168	3'1
$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ . . . . .	608	14	600	66	4'7
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$ . . . . .	590	4	326	23	5'8
$\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ . . . . .	106	12	92	28	2'3
$\text{CHBr}_2\text{COOH}$ . . . . .	207	89	196	280	3'1
$\text{CBr}_3\text{COOH}$ . . . . .	83	(71)	76	(183)	2'6
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$ . . . . .	98	18	90	59	3'3
$\text{CH}_2\text{JCOOH}$ . . . . .	110	(2'9)	73	(8'8)	3'0
$\text{CHJ}_2\text{COOH}$ . . . . .	117	[24]	149	[70]	2'9
$\text{CH}_2\text{JCH}_2\text{COOH}$ . . . . .	146	32	67	47	1'5

Der Umsatz in der Küvette ist also, wenn man stets auf das gleiche Volum (1 l) und die gleiche Zeit bezieht 2—3mal größer als der im Rundkolben; bei zwei Säuren, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Chlorpropionsäure kommen auffallenderweise starke Abweichungen nach oben mit 4'7 und 5'8 vor, ohne daß sich dafür eine ausreichende Erklärung finden ließe. Dagegen ist die Abweichung nach unten — bei der  $\beta$ -Jodpropionsäure — mit 1'5 nicht sehr groß. Das Gesamtittel der  $S_k/S_r$  ist 3'1, das Mittel nach Ausscheidung der drei erwähnten stark abweichenden Werte aber 2'8.

#### D. Versuche mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen.

Es wurden bei allen untersuchten Substanzen mit Hilfe eines HILGERSCHEN Quarzspektrographen die Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen bei 25° gemessen.

Die Veränderung der Lichtintensitäten erfolgt bei diesem Spektrographen nicht durch Anwendung wechselnder Schichtdicken, sondern durch fortschreitendes Abblenden.

Zwei von einem Funken zwischen Wolframelektroden ausgehende, durch ein Linsensystem parallel gerichtete Lichtbündel von gleicher Intensität, gehen getrennt einerseits durch die Lösung, andererseits durch das reine Lösungsmittel. Sowohl letzteres als auch erstere befinden sich in an den Enden planparallel geschliffenen und mit Quarzdeckplatten versehenen Küvetten. Das austretende Licht fällt nach der Zerlegung durch Quarzprismen auf eine photographische Platte, so daß man jeweils zwei voneinander getrennte, jedoch miteinander vergleichbare Aufnahmen erhält. Durch fortschreitendes Abblenden des Lichtes, das durch die mit dem Lösungsmittel gefüllte Küvette geht, werden nun auf der Platte Punkte erhalten, bei denen die Stärke der durch die beiden Lichtstrahlen erzeugten Schwärzung gleich groß ist, entsprechend gleichen Intensitäten der aus der Lösung und dem Lösungsmittel austretenden Strahlen. Eine mit photographierte Wellenlängenskala gestattet, die diesen Punkten gleicher Schwärzung entsprechenden Wellenlängen anzugeben. Letztere werden zur graphischen Darstellung als Abszissen die logarithmischen molaren Extinktionskoeffizienten als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen.

Bekanntlich sinkt die Intensität eines Lichtstrahls, der durch eine  $d$  cm dicke Flüssigkeitsschicht vom Extinktionskoeffizienten  $E$  (für BRIGGSche Logarithmen) gegangen ist, von  $I_0$  auf  $I = I_0 \cdot 10^{-d \cdot E}$ .

Durch Logarithmieren erhält man:  $E = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}$ .

Setzt man den molaren Extinktionskoeffizienten gleich  $\varepsilon$  und die Konzentration in Molen je Liter gleich  $c$ , also  $E = \varepsilon \cdot c$  und  $\log \frac{I_0}{I} = D$ , so erhält man:  $\log \varepsilon = \log D - \log c - \log d$ .

Wie aus der obigen Formel ersichtlich ist, kann man die  $\log \varepsilon$  so ermitteln, daß man bei gleichbleibender Konzentration entweder das Verhältnis der Lichtintensitäten oder die Schichtdicken verändert.

Beim HILGERSchen Quarzspektrographen kann  $D$  direkt abgelesen werden an einer logarithmisch geteilten vor der Küvette angebrachten Trommel, die die willkürliche Abänderung der Lichtintensität gestattet und somit eine Abänderung der Schichtdicke überflüssig macht.

Für die zur Verwendung gelangten Reproduktionsplatten der Firma LAINER & HRDLIČKA in Wien (10° Scheiner) verwendet man folgende Belichtungszeiten.

In den nachstehenden Tabellen ist unter  $d$  die Dicke der durchstrahlten Schicht in  $cm$ , unter  $A$  die Konzentration der bestrahlten Lösung in  $10^{-4}$  Grammäquivalenten je Liter angegeben. Das zur Bereitung der Lösungen verwendete Wasser war das oben besprochene „dreimal destillierte“.

$D$	Belichtungszeit	$D$	Belichtungszeit
0'0	2"	0'9	20"
0'05	2'5"	1'0	25"
0'10	3"	1'1	30"
0'15	3'5"	1'2	40"
0'2	4"	1'3	50"
0'3	5"	1'4	65"
0'4	6"	1'5	75"
0'5	7'5"	1'6	90"
0'6	10"	1'7	105"
0'7	12'5"	1'8	120"
0'8	15"		

Mit steigendem Atomgewicht verschiebt sich die Absorption durchwegs nach dem langwelligeren Teil des Spektrums wie aus den nachstehenden Abbildungen hervorgeht.

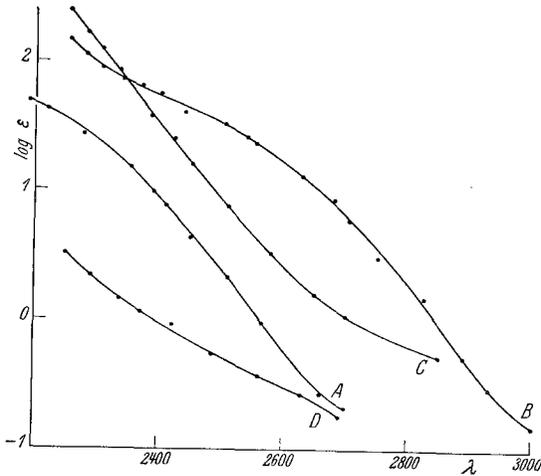


Fig. 4.

Merkwürdig ist auf der Figur 4 der Verlauf der Kurve C der Trichloressigsäure. Die Absorption ist bis herunter zu ungefähr 2400 Å kleiner als die der Dichloressigsäure (B). Dagegen ist die Absorption von Chloroform durchwegs geringer sogar als die von Monochloressigsäure (A). Von den Halogenpropionsäuren, deren Kurven in Fig. 5 sind, absorbiert die  $\alpha$ -Chlorpropionsäure (E) etwas stärker, die  $\beta$ -Chlorpropionsäure (F) etwas schwächer als die Monochloressigsäure (A).

In Fig. 7 sind die Absorptionen der  $\alpha$  Brom- ( $D$ ) und der  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionsäure ( $E$ ) bei größeren Wellenlängen unter-

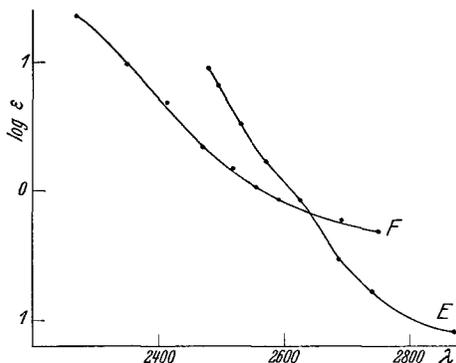


Fig. 5.

$A$  in  $10^{-4}$  Molen je 1 l.

Substanz:	CH <sub>3</sub> ClCOOH			CHCl <sub>2</sub> COOH				CCl <sub>3</sub> COOH		CHCl <sub>3</sub>	
	$A$	1866	1866	190·8	2652	2652	699	248·8	938·1	426·6	552
	$d$	10	1	1	10	1	1	1	1	1	10
$D$	$\lambda$ in Å										
0·05	—	—	—	—	—	—	—	—	2850	—	—
0·10	—	—	—	—	—	—	—	—	2700	—	2690
0·15	—	—	—	—	—	—	—	—	2650	—	2630
0·2	—	—	2370	—	—	—	—	—	2610	—	2560
0·3	—	—	2350	—	—	—	2610	2580	2480	2485	—
0·4	2700	2505	2310	3000	2825	—	2505	2565	2450	2442	—
0·5	2660	2490	2280	2980	2810	2695	2440	2550	2430	2423	—
0·6	—	—	2245	—	—	2680	2415	2530	2420	2370	—
0·7	2615	2460	2230	2940	2780	2660	2400	2510	2410	2345	—
0·8	2610	2450	2220	2930	2755	2640	2370	2505	2387	2335	—
0·9	2600	2440	2190	2922	2746	2630	2340	2498	2380	2312	—
1·0	—	—	—	—	—	2615	2325	2495	2375	2302	—
1·1	2592	2430	—	2912	2738	2600	2305	2485	2370	2296	—
1·2	2582	2422	—	2905	2727	2592	2298	2475	2365	2290	—
1·3	—	—	—	—	—	2588	2293	2468	2360	2282	—
1·4	2578	2410	—	2890	2718	2580	2280	2465	2358	2275	—
1·5	—	—	—	—	—	2570	2275	2455	2350	2268	—
1·6	2568	2395	—	2880	2705	2555	2270	2451	2345	2260	—
1·7	—	—	—	—	—	2545	2267	2444	2337	2255	—
1·8	2563	2388	—	2875	2692	2540	2255	2440	2337	2250	—

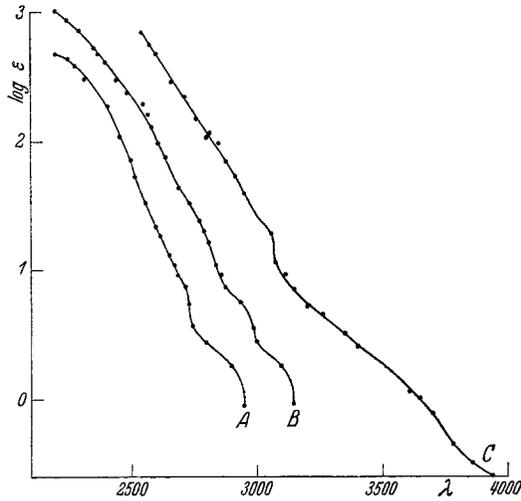


Fig. 6.

CH <sub>3</sub> CHClCOOH			CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> COOH			CH <sub>2</sub> BrCOOH		CHBr <sub>2</sub> COOH			CBr <sub>3</sub> COOH			
4862	4862	2090	832	832	788	546·5	153·6	550	91·9	17·07	1554	1554	153·9	27·31
10	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1	10	1	1	1
λ in Å														
—	—	—	—	—	—	2950	2800	3150	—	2750	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2900	2750	3100	—	2650	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2800	2700	3005	—	2620	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2750	2650	2990	2800	2590	—	—	3180	2810
—	—	—	—	—	—	2730	2610	2937	2725	2550	—	—	3060	2800
2870	2623	—	2745	2415	2405	2720	2590	2875	2690	2485	3940	3400	3000	2760
2855	2612	—	2690	2390	2375	2690	2562	2863	2675	2440	3860	3350	2990	2740
—	—	—	—	—	2350	2680	2552	2838	2645	2420	—	—	2950	2715
2785	2588	—	2590	2357	2342	2655	2537	2822	2640	2400	3780	3260	2940	2675
2740	2570	2540	2578	2350	2338	2638	2515	2815	2630	2380	3760	3205	2920	2660
2730	2562	2525	2555	2340	2328	2628	2510	2810	2610	2360	3750	3176	2910	2650
—	—	—	—	—	2310	2618	2505	2795	2595	2345	—	—	2895	2638
2720	2558	2515	2530	2327	2308	2608	2500	2790	2585	2335	3735	3155	2880	2628
2708	2552	2503	2518	2320	2303	2600	2493	2775	2580	2295	3700	3140	2870	2625
—	—	—	—	—	2292	2592	2480	2769	2575	2280	—	—	2861	2604
2688	2542	2496	2496	2300	2288	2587	2475	2765	2570	2260	3675	3115	2855	2588
—	—	—	—	—	2285	2582	2468	2762	2565	2248	—	—	2850	2580
2675	2530	2488	2489	2295	2275	2577	2462	2753	2560	2220	3650	3090	2840	2563
—	—	—	—	—	2273	2572	2460	2749	2555	2205	—	—	2830	2560
2662	2525	2479	2471	2290	2270	2565	2455	2735	2530	—	3615	3075	2820	2548

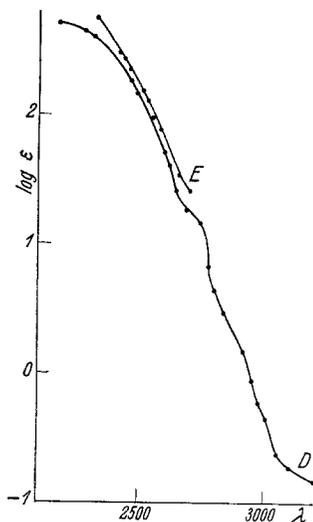


Fig. 7.

einander und mit der der Monobromessigsäure (*A* in Fig. 6) fast gleich; bei kürzeren Wellenlängen werden erstere etwas größer. Erst bei ungefähr 2300 Å, wo sich *D* etwas verflacht, steigt *E* weiter an und wird ungefähr gleich der Kurve *B* der Dibromessigsäure. Das Bromatom in  $\beta$ -Stellung scheint also, wenn schon eines in  $\alpha$ -Stellung vorhanden ist, erst unterhalb einer gewissen Wellenlänge die Absorption zu beeinflussen. Mit *C* in Fig. 6 ist die Kurve der Tribromessigsäure bezeichnet.

Ein direkter Vergleich quantitativer Art der Kurven ist selbstver-

Substanz:	CH <sub>3</sub> CHBrCOOH				CH <sub>2</sub> BrCHBrCOOH		CH <sub>2</sub> JCOOH			
	A	2680	2680	268	268	116·2	32·35	1946	1946	194·6
	d	10	1	10	1	1	1	10	1	10
<i>D</i>	$\lambda$ in Å									
0'05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0'10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0'15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0'20	—	—	—	—	—	2590	—	—	—	—
0'3	—	—	—	—	2700	2555	—	—	—	—
0'4	3200	2918	2745	2490	2660	2535	4500	3580	3215	—
0'5	3100	2890	2688	2466	2630	2510	4000	3530	3170	—
0'6	—	—	—	—	2605	2480	—	—	—	—
0'7	3065	2852	2651	2425	2595	2460	3880	3500	3112	—
0'8	3052	2840	2647	2400	2585	2445	3850	3480	3100	—
0'9	3037	2830	2632	2378	2580	2430	3800	3450	3085	—
1'0	—	—	—	—	2560	2420	—	—	—	—
1'1	3023	2812	2620	2320	2550	2410	3770	3420	3070	—
1'2	3010	2803	2614	2280	2545	2397	3750	3405	3050	—
1'3	—	—	—	—	2538	2388	—	—	—	—
1'4	2988	2798	2596	2183	2535	2380	3735	3372	3035	—
1'5	—	—	—	—	2530	2370	—	—	—	—
1'6	2980	2788	2587	—	2520	2358	3715	3362	3012	—
1'7	—	—	—	—	2512	2345	—	—	—	—
1'8	2975	2780	2578	—	2510	2330	3700	3350	3005	—

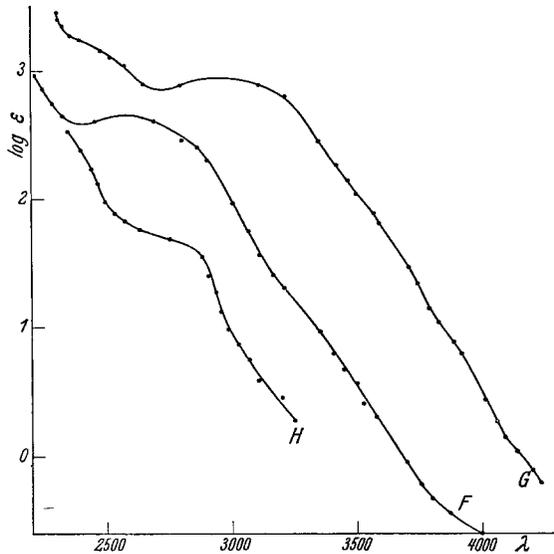


Fig. 8.

CH <sub>2</sub> JCOOH		CHJ <sub>2</sub> COOH				CH <sub>2</sub> JCH <sub>2</sub> COOH	
194·6		639·6	639·6	63·96	63·96	520·2	52·0
1		10	1	10	1	1	1
λ in Å							
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3250	—
—	—	—	—	—	—	3200	—
—	—	—	—	—	—	3100	2750
—	—	—	—	—	—	3070	2630
2900	—	4230	3915	3585	3210	3030	2550
2860	—	4200	3885	3565	3105	2790	2490
—	—	—	—	—	—	—	2490
2800	—	4140	3825	3496	—	2570	2465
2690	2460	4115	3815	3485	—	2515	2445
—	2330	4090	3786	3462	—	2475	2440
—	—	—	—	—	—	—	2425
—	2290	4070	3768	3431	—	2390	2416
—	2280	4060	3760	3415	—	2355	2395
—	—	—	—	—	—	—	2390
—	2246	4040	3740	3385	—	2320	2380
—	—	—	—	—	—	—	2365
—	2230	4020	3728	3362	—	2310	2357
—	—	—	—	—	—	—	2362
—	2220	4010	3708	3347	—	2308	2338

ständig nicht immer möglich, da durch einen neu hinzukommenden Substituenten eine Verschiebung der Kurve sowohl in der Abszisse, als auch in der Ordinate hervorgerufen wird. Auf die Größe dieser Verschiebung kann aber nur geschlossen werden, wenn in den zu vergleichenden Kurven sich irgendeine Stelle deutlich hervorhebt z. B. durch einen Knick oder ein Maximum. Um aber das Maximum der Absorption der Chlor- und Bromverbindungen zu finden, müßte man die Aufnahmen noch weiter in das ultraviolette Gebiet ausdehnen. Das ist aber nur mit Hilfe eines Vakuumspektrographen möglich.

Ein Vergleich der Kurven ist nur bei den Jodverbindungen möglich, wo die Absorption im langwelligeren Teil des Spektrums liegt. Man bemerkt in Abb. 8 bei der Monojodessigsäure (*F*) ein Maximum bei  $\lambda = \text{ca. } 2550 \text{ \AA}$ , bei der Dijodessigsäure (*G*) bei  $\lambda = \text{ca. } 2950 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon$  ist im ersteren Falle ungefähr 400, im zweiten Falle ungefähr 800, also doppelt so groß. Bei der  $\beta$ -Jodpropionsäure (*H*) ist kein Maximum mehr zu bemerken, nur eine Ausbuchtung.

Die  $\beta$ -Jodpropionsäure zeigt außerdem eine schwächere Absorption als die Monojodessigsäure, ebenso wie auch, wie schon erwähnt, die  $\beta$ -Chlorpropionsäure schwächer absorbiert als die Monochloressigsäure.

Zwischen der Geschwindigkeit der Hydrolyse und der Absorption besteht nur der Zusammenhang, daß in verdünnter Lösung die Substanz mit den größeren Absorptionskoeffizienten schneller reagiert. Ein Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute und der Absorptionskurve scheint aber nicht zu bestehen.

### Zusammenfassung.

Es werden die Geschwindigkeiten der Hydrolyse von wäßrigen Lösungen der Mono-(1), Di-(2) und Trichloressigsäure (3) der  $\alpha$ -(4) und der  $\beta$ -Chlorpropionsäure (5) des Chloroforms (6) der Mono-(7), Di-(8) und Tribromessigsäure (9) der  $\alpha$ -Brom-(10) und der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure (11), der Mono-(12) und der Dijodessigsäure (13) und der  $\alpha$ -Jod-Propionsäure (14) bei etwa  $10^\circ \text{ C}$  im Quarzglasultraviolett gemessen, die Quantenausbeuten dabei ermittelt und die Extinktionskoeffizienten der genannten Substanzen mit einem HILGERSchen Spektrographen mit Quarzoptik bei verschiedenen Wellenlängen bestimmt.

Bezeichnet  $A$  die Konzentration der betreffenden Säure in  $10^{-4}$  Grammolekeln je Liter, so erwies sich in einem  $100\text{ cm}^3$  Quarzrundkolben die Hydrolysegeschwindigkeit als annähernd konzentrationsunabhängig bei (1) und (3) bis  $A=50$ , bei (2) und (8) bis  $A=30$ , bei (7) und (12) bis  $A=10$ , bei (9) bis  $A=20$ .

Neben der Hydrolyse tritt unter den Versuchsbedingungen bei allen Säuren, allerdings meist in sehr geringem Maße Kohlen säureabspaltung ein. Mit steigendem Atomgewicht und steigender Zahl der Halogene nimmt bei den Halogen-Essigsäuren die Hydrolysegeschwindigkeit im Quarzglasultraviolett zu mit Ausnahme der sich auffallend langsam zersetzenden Monojodessigsäure, die auch von den hier untersuchten Säuren die kleinste Quantenausbeute zeigt. Die größte Bildungsgeschwindigkeit von Halogenwasserstoff und Halogen wurde bei der Tribromessigsäure beobachtet.

Bei den Chlor- und Brom-Verbindungen scheinen die Maxima der Extinktionskoeffizienten unterhalb von  $2200\text{ \AA}$  zu liegen, konnten daher nicht mehr beobachtet werden. Wohl aber war dies bei je einem Maximum der Jodessigsäuren möglich, und zwar ist es bei der Dijodessigsäure genau doppelt so groß als bei der Monojodessigsäure.

Ein Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und Absorption konnte nicht gefunden werden.